

Kupfer als Katalysator für Partialoxidationen

Untersuchungen mit instationären kinetischen Methoden



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Jochen Berg

aus Heppenheim (Bergstr.)

Referent:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Korreferent:	Prof. Dr. Jörg Schneider
Tag der Einreichung:	29.10.2009
Tag der mündlichen Prüfung:	14.12.2009

Darmstadt 2009

D 17

Für meine Familie

Danksagung

Die Arbeit wurde im Zeitraum vom 01. April 2005 bis 15. Oktober 2008 am Ernst Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für das Ermöglichen dieser interessanten Arbeit und die ausgezeichnete Betreuung.

Herrn Dr.-Ing. Alfons Drochner für die hervorragende Betreuung und Unterstützung.

Herrn Dipl.-Ing. Cosmin Contiu, der im Rahmen seiner Diplomarbeit Vorschub leistete, sowie für die Durchsicht der Arbeit und die Korrekturvorschläge.

Allen Hauptvertiefungspraktikanten, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Meinen Kolleginnen Frau Dr.-Ing. Sonja Herrmann, Frau Dipl.-Ing. Anne Alber für die sehr gute Zusammenarbeit, die vielen fachlichen Diskussionen und ihre moralische Unterstützung.

Den Mitarbeitern des AK Vogel für ihre stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Meiner Frau und meinen Eltern für ihre moralische Unterstützung sowie für die Durchsicht der Arbeit.

Außerdem den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts für die zuverlässige und schnelle Durchführung der zahlreichen Arbeiten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Motivation und Strategie.....	3
3	Literaturübersicht.....	4
3.1	Kupfer und Kupfer-Sauerstoffverbindungen	4
3.2	Oxidation von Kupfer	8
3.3	Reduktion der stabilen Kupferoxide Cu_2O und CuO	9
3.4	Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff	12
3.5	Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Propen	14
3.6	Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Methanol	17
3.6.1	Mechanismus der Methanol-Oxidation	17
3.6.2	Oszillierendes Reaktionsverhalten	20
3.7	Fazit	31
4	Experimenteller Teil.....	32
4.1	Untersuchte Katalysatorsysteme	32
4.2	Thermogravimetrische Untersuchungen	34
4.2.1	TG/DTA-Apparatur	34
4.2.2	Das Sättigungssystem zur Dosierung von Flüssigkeiten	36
4.3	Experimente im Strömungsrohr (Millireaktor)	39
4.3.1	Reaktor und Analytik: Anlage 1	40
4.3.2	Reaktor und Analytik: Anlage 2	41
4.3.3	Produktidentifikation	42
4.3.3.1	NMR (Nuclear Magnetic Resonance)	42
4.3.3.2	HPLC (High Performance Liquid Chromatography)	44
4.3.3.3	Massenspektrometer.....	45
4.3.4	Aufbau einer neuen Katalysator-Testanlage (Anlage 2)	47
4.3.4.1	Die Anlagen-Module.....	47
4.3.4.2	Die Automatisierung	50
4.3.5	Aufbau einer Spritzenpumpe	51
4.4	Versuchsplan – Ziele und Methoden.....	53
4.4.1	Die Kupfer/Sauerstoff- und Kupferoxid/Wasserstoff-Systeme.....	59
4.4.2	Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff	59
4.4.2.1	Aktivierung und Einfahren der Katalysatoren.....	59
4.4.2.2	Transiente Kinetik-Experimente	61
4.4.2.3	SSITKA (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis)	62
4.4.2.4	Einfluss der Katalysatorformulierung	63
4.4.3	Das Katalyse-Systeme Kupfer/Sauerstoff/Ethanol und Kupfer/Sauerstoff/Acetaldehyd.....	64
4.4.3.1	Optimierung der Aktivierungs- und Einfahrmethode	64
4.4.3.2	Ethanol/Acetaldehyd: Aktivierung und CP-Reaktionen in Anlage 1	67
4.4.3.3	Ethanol: Einfluss der Katalysatorformulierung in Anlage 2	69
4.5	Mathematische Grundlagen der Auswertung.....	70

5	Ergebnisse und Diskussion	71
5.1	Das Kupfer/Sauerstoff-System: Die Oxidation von Kupferpulver	72
5.2	Das Kupferoxid/Wasserstoff-System: Die Reduktion von Cu_2O und CuO	73
5.3	Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff	79
5.3.1	Aktivierung der Kupfer-Katalysatoren	79
5.3.1.1	Aktivierung und Einfahren der Katalysatoren	82
5.3.1.2	Einfluss von Wasser auf die Aktivierung und das Einfahren der Katalysatoren	89
5.3.2	Transiente Kinetik-Experimente: CP-Reaktionen	90
5.3.2.1	Einfluss der Temperatur und der Zusammensetzung des Eduktgases	97
5.3.2.2	Einfluss von Wasser	103
5.3.3	SSITKA (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis)	106
5.3.4	Einfluss der Katalysatorformulierung	111
5.4	Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Ethanol	114
5.4.1	Aktivierung	115
5.4.1.1	Optimierung der Aktivierungs- und Einfahrmethode	115
5.4.1.2	Aktivierung und Einfahren der Katalysatoren	126
5.4.2	Transiente Kinetik-Experimente: CP-Reaktionen	131
5.4.2.1	Oszillationen	135
5.4.2.2	Einfluss der Temperatur	142
5.4.2.3	Variation der Katalysatormasse	153
5.4.2.4	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit	163
5.4.2.5	Einfluss der Kupferformulierung	174
5.5	Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Acetaldehyd	178
5.6	Zusammenfassung der Ethanol- und Acetaldehydmessungen	183
6	Simulation	186
6.1	Implementierung des Katalyse-Systems in Presto	188
6.2	Vorstellung und Diskussion der Simulationsergebnisse	191
7	Zusammenfassung und Ausblick	202
7.1	Zusammenfassung	202
7.2	Ausblick	210
8	Anhang	212
8.1	Symbole und Abkürzungen	212
8.2	Verwendete Chemikalien	215
8.3	Verwendete Geräte	216
8.4	Abschätzungen von Gaseigenschaften	218
8.4.1	Gasdichte	218
8.4.2	Gasdiffusionskoeffizienten	219
8.4.3	Abschätzung des Stofftransports zum Katalysator im Millireaktor	221
8.4.4	Berechnung der Dampfdruckkurven der Flüssigkeiten	223

8.5	Experimenteller Teil	224
8.5.1	Anlagenfließbilder	224
8.5.2	Automatisierung der neuen Anlage 2.....	226
8.6	Die experimentellen Ergebnisse.....	230
8.6.1	Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff	230
8.6.2	Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Ethanol	234
8.7	Implementierung des Katalyse-Systems in Presto	241
9	Literaturverzeichnis.....	245

1 Einleitung

Mit Hilfe von Katalysatoren lassen sich chemische Reaktionen so steuern, dass sie ressourcenschonend unter Erhöhung der Aktivität, Ausbeute und Selektivität (Vermeidung von Nebenprodukten) sowie Senkung des Energieeinsatzes ablaufen. Als Schlüssel- bzw. Zukunftstechnologie leistet die Katalyse daher einen unverzichtbaren Beitrag zur Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit chemischer Produktionsprozesse. Mehr als 80 % der Wertschöpfung der chemischen Industrie beruhen auf katalytischen Verfahren, wobei ca. 85 % aller katalytischen Umsetzungen unter Anwendung der heterogenen Katalyse durchgeführt werden, gefolgt von Reaktionen in homogener Phase und biokatalytischen Prozessen [Vog2004].

Konträr zur industriellen Bedeutung der heterogenen Katalyse ist das Detailwissen zu einzelnen Katalysemechanismen auf molekularer Ebene meist noch relativ unvollständig. Einer der Hauptgründe dafür ist der Einsatz von Festkörpern als Katalysatoren. Diese sind mitunter aus unterschiedlichsten Einzelphasen zusammengesetzt, deren Kenntnis aber noch keine Aussage über den Aufbau der aktiven Oberflächen zulässt, an denen die Katalyse stattfindet. Erschwerend kommt hinzu, dass sich der „aktive Zustand“ am Katalysator meist erst unter den Reaktionsbedingungen (in-situ) ausbildet. In der Regel beschränken sich aber die Aktivzentren nicht nur auf eine einzige Spezies, sodass es superpositioniert mit den Reaktanten und deren Intermediaten sehr schnell zu einer größeren Anzahl möglicher Reaktionsteilschritte kommt. Selbst für Reaktionssysteme, bei denen die Bruttoreaktionen nach außen sehr einfach aussehen, gestaltet sich die Aufklärung der einzelnen Katalyseschritte meistens als äußerst schwierig. Typische Beispiele hierzu sind die edelmetallkatalysierten Oxidationen organischer Grundchemikalien, wie z. B. die silberkatalysierte Epoxidation von Ethen oder die kupferkatalysierte Oxidation von Alkoholen zu den korrespondierenden Aldehyden:



Diese wurden in den letzten Jahrzehnten durch ein permanentes Umdenken hinsichtlich der Natur und Wirkungsweise der katalytisch aktiven Spezies geprägt. Trotz enormer Forschungsbestrebungen mit einer Vielzahl von etablierten und modernsten Methoden scheint ein Ende mit einem klaren Ergebnis zu den einzelnen am Katalysator stattfindenden Teilreaktionen noch nicht in Sicht.

Im Fokus dieser Arbeit stehen Oxidationen, die durch Einsatz von reinem Kupfer katalysiert werden. Einige der Oxidationen, die bereits mit Kupfer bzw. Kupferoxid als Katalysator beschrieben und untersucht wurden, sind z. B. die Oxidation von Wasserstoff [Wag1970], die Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd [Häv2000] und die Partialoxidation von Propen zu Acrolein [Gre1984]. Auffällig ist, dass sich in all diesen Beispielen unter bestimmten Reaktionsbedingungen ein ausgeprägtes Hystereseverhalten hinsichtlich der Aktivität und gegebenenfalls auch Selektivität der Kupferkatalysatoren in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zeigt. Mitunter treten dabei sogar Instationaritäten bis hin zu Oszillationen auf. All dies ist mit dem Auftreten unterschiedlicher Kupferoxid-Phasen bzw. Sauerstoffspezies an der Katalysatoroberfläche begründet. Restrukturierungen der Katalysatoroberflächen überlagert durch Redoxvorgänge im Inneren des Katalysators (Bulk) weisen die Kupfer/Sauerstoff/Reduktionsmittel-Reaktionssysteme als äußerst komplex aus. So konnten bisher die Fragen nach den detaillierten Mechanismen und den Funktionen einzelner Sauerstoffspezies nicht hinreichend beantwortet werden.

In dieser Doktorarbeit soll mit Hilfe von instationären Methoden die katalytischen Wirkungsweise von metallischem Kupfer in der Partialoxidation von Alkoholen weiter aufgeklärt werden.

2 Motivation und Strategie

Im Rahmen dieser Arbeit sollen heterogen katalysierte Oxidationen untersucht werden. Als Katalysatoren werden reines Kupfer und dessen Oxide eingesetzt. Als Modell-Reduktionsmittel wurden Wasserstoff und Alkohole gewählt. Deren Oxidation mit molekularem Sauerstoff am Kupfer soll mit Hilfe von stationären Reaktionsmethoden erforscht werden. Im Mittelpunkt der Forschungen stehen dabei die am Kupfer ablaufenden Redoxprozesse. Es wird vermutet, dass sich Kupfer als Oxidationskatalysator unabhängig vom Reduktionsmittel immer ähnlich verhält. Dies bezieht sich vor allem auf die beobachteten Stationaritäten und Hysteresen der verschiedenen Kupfer/Sauerstoff/ Reduktionsmittel-Systeme. Unterschiedliche Reduktionsmittel mit ihren unterschiedlichen Funktionalitäten sollten lediglich einen Einfluss auf die Bereiche (Temperatur, Partialdrücke der Reaktanten) der auftretenden Phänomene (Hysteresen, Oszillationen, etc.) haben.

Beim Auftreten von Hysteresen ist die Vorgeschichte des Katalysators von entscheidender Bedeutung. Hierbei wird ein Versuchsparameter variiert und in Abhängigkeit davon ob man von hohen oder niedrigen Werten des Parameters kommt, reagiert der Katalysator anders. Im Rahmen der Vorgeschichte spielt auch die Aktivierung des Katalysators eine wichtige Rolle. Um den Einfluss der Vorgeschichte des Katalysators zu berücksichtigen, soll mittels konzentrationsprogrammierter Reaktionen (CP-Reak) das Oxidations- bzw. Reduktionsverhalten des Kupfers via Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermoanalyse (DTA) untersucht werden. Speziell soll der Frage nachgegangen werden in wie weit sich unterschiedliche Reaktionsparameter (Temperatur, Verhältnis von Sauerstoff zu Reduktionsmittel, Wasserzusatz) auf das Hystereseverhalten bzw. die Hysteresebereiche (Aktivität vs. Partialdruck an Sauerstoff) auswirken, indem die Aktivität (über DTA-Messungen) mit dem Oxidationsgrad (über Messung der Masse mittels TG) korreliert werden. Um möglichst frei von Nebenreaktionen und potentiellen Carbonisierungen bzw. Verkokungen am Katalysator zu sein, wird als Modellkomponente zunächst Wasserstoff herangezogen.

Des Weiteren soll das Selektivitäts/Aktivitäts-Verhalten reiner Kupferkatalysatoren mit der CP-Reaktionsmethode untersucht werden. Als Modellkomponente soll hierbei Ethanol dienen. Dazu sind In-situ-Messungen in einem Millirohrreaktor unter Verwendung eines Massenspektrometers zur Online-Analytik der Reaktanten in der Gasphase geplant. Die CP-Reaktions-Untersuchungen sollen unter möglichst realitätsnahen Bedingungen die Wirkungsweise des Kupferkatalysators in Abhängigkeit von Temperatur, Volumenstrom, Alkohol-Sauerstoff-Verhältnis und Katalysatormasse aufzeigen.

3 Literaturübersicht

Das folgende Kapitel soll einen Überblick über die in der Literatur beschriebenen Phänomene liefern, die bei der Oxidationskatalyse am Kupfer auftreten. Dies soll zum Verständnis der vorliegenden Forschungsarbeit beitragen. Nach einem kurzen Abriss über das Kupfer und dessen Sauerstoffverbindungen wird der aktuelle Stand der Forschung in Bezug auf die Funktion des Kupfers als Katalysator näher beschrieben.

3.1 Kupfer und Kupfer-Sauerstoffverbindungen

Kupfer befindet sich zusammen mit Gold und Silber in der 11. Gruppe (alt: 1. Nebengruppe) des Periodensystems, welche auch als Münzmetalle bezeichnet werden. Mit einem Standard-Elektrodenpotential von $\epsilon_0 = 0,337 \text{ V}$ (Cu/Cu^{2+}) sowie $\epsilon_0 = 0,521 \text{ V}$ (Cu/Cu^+) ist es wie die anderen beiden Elemente ein edles Metall. An Luft oxidiert Kupfer oberflächlich zu Cu_2O . Die am häufigsten vorkommenden Oxidationszahlen in bekannten chemischen Verbindungen sind +1 und +2.

Kupfer kristallisiert in der kubisch-dichtesten Packung und besitzt damit ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit vier Atomen in der Elementarzelle (Abbildung 3.1-1). Die Elementarzelle hat eine Kantenlänge von $3,60742 \text{ \AA}$, woraus sich ein Volumen von $46,95 \text{ \AA}^3$ ergibt. Die Dichte beträgt $8,92 \text{ g cm}^{-3}$. Der Schmelzpunkt liegt bei $1083 \text{ }^\circ\text{C}$. Es besitzt nach Silber die höchste elektrische Leitfähigkeit unter allen Metallen [Hol1995]. Allgemein zeigen Metalle bei Erreichen der sogenannten Tamman-Temperatur, ($T_T = \frac{1}{2} T_{\text{Schmelzpunkt}} / \text{K}$) eine deutliche Mobilität, die zum Sintern von Metall-Partikeln führt. Für metallisches Kupfer beträgt die Tamman-Temperatur $406 \text{ }^\circ\text{C}$ [Bec2003].

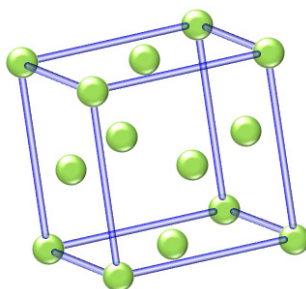


Abbildung 3.1-1: Kristallstruktur von Kupfer. Die Linien markieren die Elementarzelle innerhalb eines kubisch-flächenzentrierten Gitters [Hol1995].

Die bekannten, thermodynamisch stabilen Oxide des Kupfers sind Kupfer(I)- und Kupfer(II)oxid. Die Farbe von CuO ist schwarz, während Cu₂O eine Farbbreite von rot-braun-violett besitzt. Die Struktur von Kupfer(I)oxid entspricht einer kubisch dichtesten Packung von Kupferionen, wie sie auch bei reinem Kupfer vorliegt, in der die Sauerstoffionen ¼ der tetraedrischen Lücken besetzen. Jedes Sauerstoffatom ist von vier Kupferatomen umgeben und das Kupferatom ist linear mit zwei Sauerstoffatomen verbunden (2:4 Koordination). Diese auch als Cuprit-Typ bezeichnete Struktur kann als zwei sich gegenseitig durchdringende Netzwerke des β -Cristobalit-Typs betrachtet werden (Abbildung 3.1-3) [Hol1995]. Die Elementarzelle hat eine Kantenlänge von 4,2685 Å, woraus sich ein Volumen von 77,77 Å³ ergibt [Eic1990]. Vergleicht man die Werte von Kupfer und Kupfer(I)oxid, so stellt man fest, dass bei der Oxidation von Kupfer zu Kupfer(I)oxid die Kantenlänge um 18 % und das Volumen um 65 % anwächst, wie Abbildung 3.1-2 demonstriert.

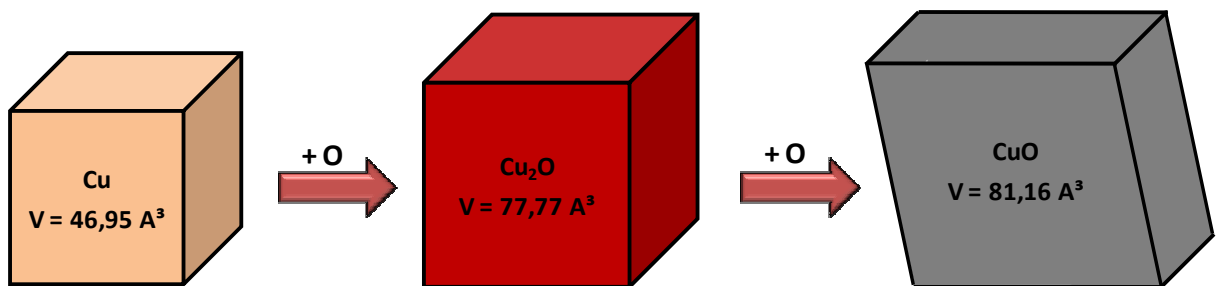


Abbildung 3.1-2: Vergleich der Volumen der Elementarzellen von Cu [Hol1995], Cu₂O [Eic1990] und CuO [Mas1998] mit jeweils vier Cu-Atomen.

Die Kristallstruktur von Kupfer(II)oxid ist monoklin und durch eine 4:4 Koordination charakterisiert, in der je vier Sauerstoffatome quadratisch-planar um ein Kupferatom und je vier Kupferatome tetraedrisch um ein Sauerstoffatom angeordnet sind (Abbildung 3.1-3) [Rie2004].

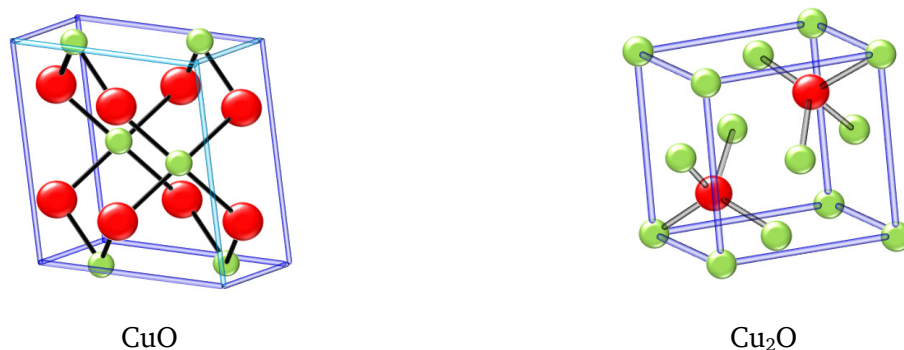
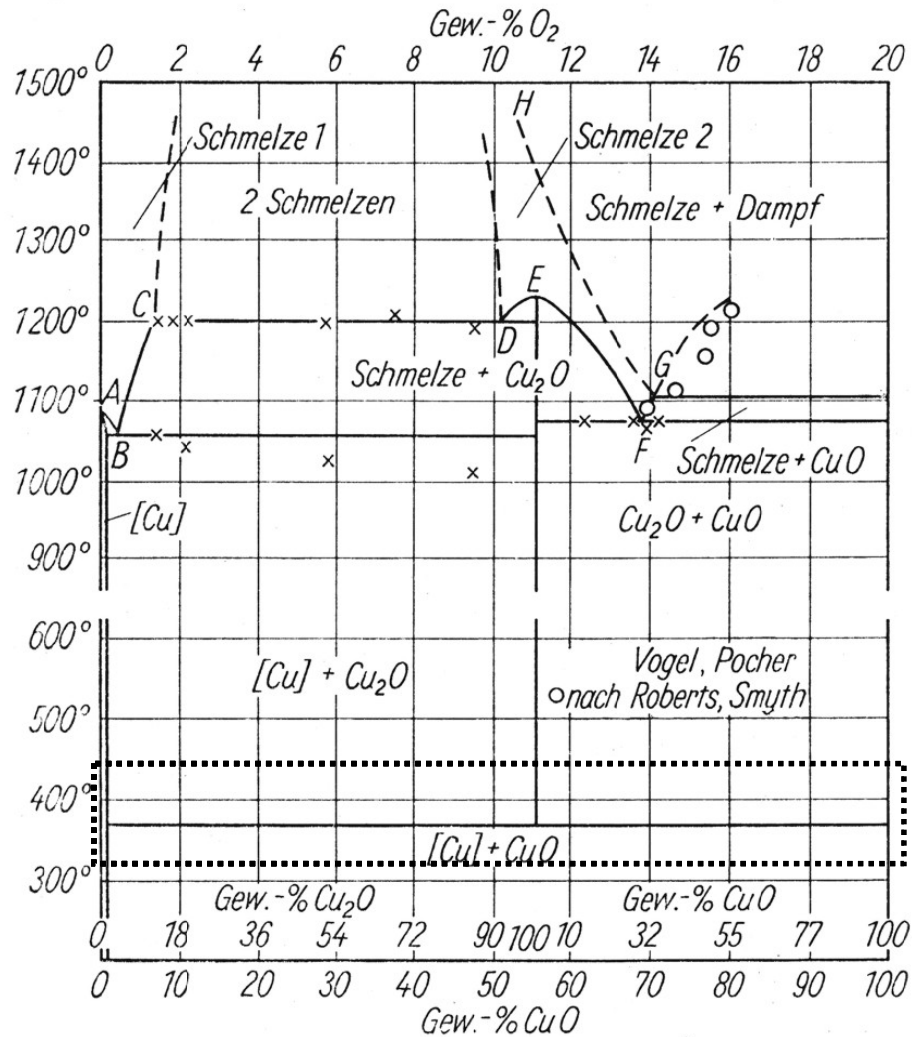


Abbildung 3.1-3: Kristallstrukturen von CuO (links) und Cu₂O (rechts) (grün Kupfer, rot Sauerstoff) [Rie2004].

Das Volumen der Elementarzelle (Cu₂O₂) beträgt 81,16 Å³ [Mas1998]. Dies bedeutet, dass bei der Oxidation von Kupfer(I)oxid zu Kupfer(II)oxid Umstrukturierungen stattfinden, während sich beim Übergang von Kupfer zu Kupfer(I)oxid lediglich das Kupfer-Gitter aufweiten muss.

Abbildung 3.1-4 zeigt das Phasendiagramm von Cu-Cu₂O-CuO. Für diese Arbeit ist der rot markierte Bereich von besonderem Interesse. Im Temperaturbereich um ca. 375 °C findet ein Phasenwechsel statt [Gme1958]. Das bei höheren Temperaturen thermodynamisch stabile Cu₂O disproportioniert zu tieferen Temperaturen hin zu metallischem Cu und CuO. Dies bedeutet, dass CuO bei tieferen Temperaturen thermodynamisch stabil ist.



System Cu – CuO. Konz.-Temp.-Diagramm.

Abbildung 3.1-4: Phasendiagramm von Kupfer und CuO. Der Sauerstoffgehalt ist in den erstarrten Proben analytisch bestimmt worden [Gme1958]. Der gepunktete Kasten markiert in etwa den für die Katalyse interessanten Temperaturbereich.

Es wird vermutet, dass neben den bekannten, stabilen Kupferoxiden CuO und Cu_2O weitere zum Teil metastabile Kupferoxide und Suboxide existieren [Häv2000].

Tetrakupferoxid Cu_4O wurde nach Reduktionsbehandlung mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen gefunden [Gme1958]. Es zerfällt aber bei Raumtemperatur.

Als ein Übergangszustand zwischen Cu_2O und CuO kann Cu_4O_3 bezeichnet werden. Seine Struktur kann entweder von der CuO -Struktur durch geordnetes Entfernen oder durch geordnetes Einfügen von Sauerstoff in das Cu_2O -Gitter abgeleitet werden [Wan2004]. In der Cu_4O_3 -Struktur besitzen die Hälfte der Kupferatome vier Sauerstoffatome, während die andere Hälfte der Kupferatome lediglich von zwei Sauerstoffnachbarn umgeben ist (Abbildung 3.1-5).

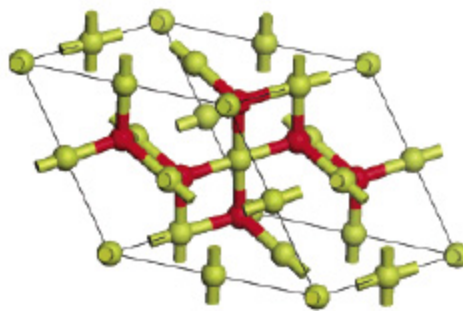


Abbildung 3.1-5: Die Kristallstruktur von Cu_4O_3 , rot: Sauerstoff, grün: Kupfer [Wan2004].

3.2 Oxidation von Kupfer

Die Oxidation von Kupfer wurde schon vielfältig untersucht. Die Oxidation erfolgt von Kupfer über Cu_2O zu CuO . Bei der Oxidation von Kupfer zu Cu_2O muss lediglich das Kupfergitter etwas aufgeweitet werden, um dem Sauerstoff beim Einbau Platz zu machen. Bei der weiteren Oxidation von Cu_2O zu CuO sind Umstrukturierungen notwendig.

Der Oxidationsprozess wird durch Parameter wie Temperatur, Gaskonzentrationen, Gefüge- und Oberflächenbeschaffenheit des Kupfers beeinflusst.

In der Arbeit von Tylecote [Tyl1952] wird Valensi zitiert, wonach die Anwesenheit einer Oxidschicht, welche bei der Lagerung des Kupfers an Luft bei Raumtemperatur entsteht, bei der anschließenden Oxidation in Luft bei 370-580 °C einen Einfluss auf den Oxidationsverlauf besitze. Weiter wurden Cabera und Mott zitiert, dass der Oxidfilm bei Temperaturen von unter 600-700 °C spröde werde. Dies ist für die Stabilität des Oxidfilmes wichtig, da dann die Volumenzunahme bei der Oxidation nicht mehr ausgeglichen werden kann und sich Risse im Oxidfilm bilden können.

Tylecote führte verschiedene Oxidationsexperimente an Kupferblechen durch. Die Versuche dauerten bis zu 100 Stunden (für die Katalyse in der eigenen Arbeit erscheinen aber nur Zeiträume von wenigen Minuten bis zu 3 Stunden relevant). Es wurde die Massenzunahme bei der Oxidation aufgezeichnet und beschrieben. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Massenzunahme Δm bei der Oxidation in Abhängigkeit von der Zeit (t) nach einem parabolischen Gesetz ($\Delta m^2 \sim t$) abläuft. Tylecote erklärt diesen Verlauf damit, dass die Kupferatome durch die Oxidschicht an die Oberfläche diffundieren müssen und erst dort oxidiert werden. Während der ersten Minuten einer Oxidation in trockener Luft wird für die Massenzunahme aber eher ein S-Verlauf (sigmoidal) beobachtet. Die Ursache für die Induktionszeit wird von Tylecote in einem Verdrängen von adsorbiertem Stickstoff durch Sauerstoff und einer nicht messbaren Sättigung der oberen Kupferschichten mit gelöstem Sauerstoff gesehen. Durch eine Übersättigung mit Sauerstoff werde eine Keimbildung von Kupferoxid ausgelöst. Die Keime wüchsen dann zu einem Oxidfilm zusammen. Bei Versuchen an getemperten Kupferblechen konnten vor allem im Temperaturbereich von 365-465 °C Abweichungen vom parabolischen Gesetz beobachtet werden. Dazu gehören auch sprunghafte Änderungen der Oxidationsrate, was auf mechanischem Stress im Oxidfilm zurückgeführt wird, da dieser im erwähnten Temperaturbereich noch nicht duktil ist.

In weiteren Experimenten wurden kalt gewalzte Bleche mit getemperten Blechen bei der Oxidation verglichen. Durch das kalte Walzen der Bleche wird dem Kristallgefüge eine bestimmte Orientierung (110) aufgezwungen. Tylecote zitiert Rhodin und Gwathmey, dass die bevorzugte Orientierung (100) eine höhere Oxidationsrate besitze als die (110) Orientierung.

Bei höheren Temperaturen werde somit durch Rekristallisation die Oxidationsrate beeinflusst. So wurde z. B. festgestellt, dass sich bei 265 °C der parabolische Bereich von zwei Stunden (getempertes Blech) auf 50 Stunden (kalt gewalztes Blech) erweitert hat. Auch auftretende Sprünge haben sich zu deutlich späteren Zeiten verlagert (z. B. 365 °C von 1 Stunde zu über 10 Stunden).

Im Temperaturbereich zwischen 370 und 750 °C wurden Versuche mit feuchter Luft (ohne Angabe der Feuchte) durchgeführt. Es konnte ein deutlicher Einfluss auf die Oxidationsgeschwindigkeit und auf die Stabilität des Oxidfilmes festgestellt werden. Bei 370 °C hat sich die Oxidationsrate mehr als halbiert und es konnten auch keine Sprünge in der Oxidationsrate gefunden werden, was auf eine höhere Stabilität des Oxidfilmes hinweist. Die gleichen Effekte konnten auch bei 370 °C durch den Austausch von trockener Luft durch reinen Sauerstoff gefunden werden.

Aus den Ergebnissen zur Oxidation von Kupfer von Tylecote kann die Vermutung aufgestellt werden, dass in dieser Arbeit neben den üblichen Reaktionsparametern wie Temperatur und Gasphasenzusammensetzung auch das Kristallgefüge, welches durch die Katalysatorpräparation erzeugt wurde, über einige Stunden hinweg einen Einfluss auf die katalytische Performance des Katalysators haben könnte.

3.3 Reduktion der stabilen Kupferoxide Cu_2O und CuO

Die Komplexität des Kupfer-Sauerstoff-Systems zeigt sich schon bei der Reduktion der einfachen stabilen Kupferoxide Cu_2O und CuO . Während bei der Oxidation von Kupfer die Reihenfolge der Oxidationsstufen von 0 über +1 zu +2 eingehalten wird, werden bei der Reduktion die auftretenden Oxidationsstufen von unterschiedlichen Parametern wie z. B. Temperatur, Gasphasenzusammensetzung und Partikelgröße beeinflusst.

Die Reduktion von CuO und Cu_2O mit Wasserstoff wurde von Jae Y. Kim et al. [Kim2003, Kim2004] in-situ mit zeitaufgelöstem XRD und XANES/EXAFS untersucht. Dazu wurden Experimente mit Temperaturrampen und unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Der Wasserstoff wurde mit einer Konzentration von 5 % H_2 in Helium mit einem Durchfluss von $5\text{-}20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ eindosiert. Dabei stellte sich heraus, dass bei einer Heizrate von 20 °C min^{-1} die Reduktion von Cu_2O bei 300 °C und von CuO bei 280 °C startet. Somit wird CuO leichter reduziert als Cu_2O . Die Aktivierungsenergien wurden mit $E_A = 61\text{ kJ mol}^{-1}$ für CuO und $E_A = 115\text{ kJ mol}^{-1}$ für Cu_2O bestimmt.

Cu_2O wird direkt zu Cu reduziert. Es konnten keine Zwischenspezies festgestellt werden. Die Verläufe der isothermen Reduktion der beiden Oxide sind in Abbildung 3.3-1 und Abbildung 3.3-2 dargestellt. Auch CuO wird unter normalen Bedingungen direkt von CuO zu Cu

reduziert. Bei beiden Oxiden ist eine Induktionsphase zu sehen, die mit steigender Temperatur kürzer wird. Während der Induktionsphase werden die Oxide zu etwa 10 % reduziert.

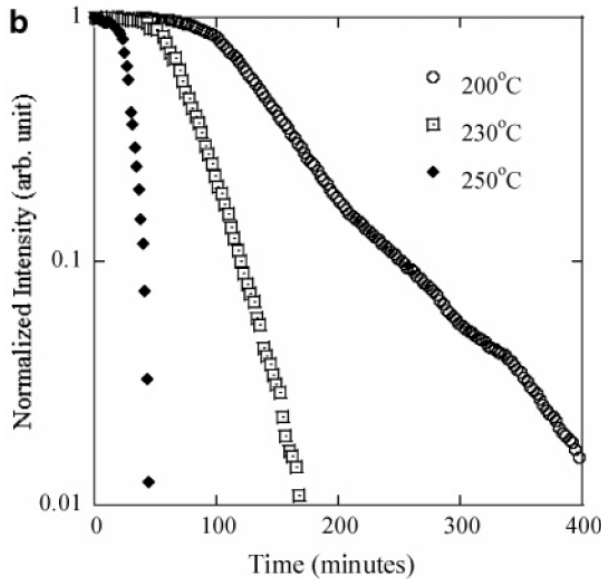


Abbildung 3.3-1: Zeitaufgelöstes Cu_2O (111) Insitu-XRD-Signal während der Reduktion von Cu_2O mit 5 % H_2 in He mit einem Durchfluss von 15-20 ml min^{-1} [Kim2003].

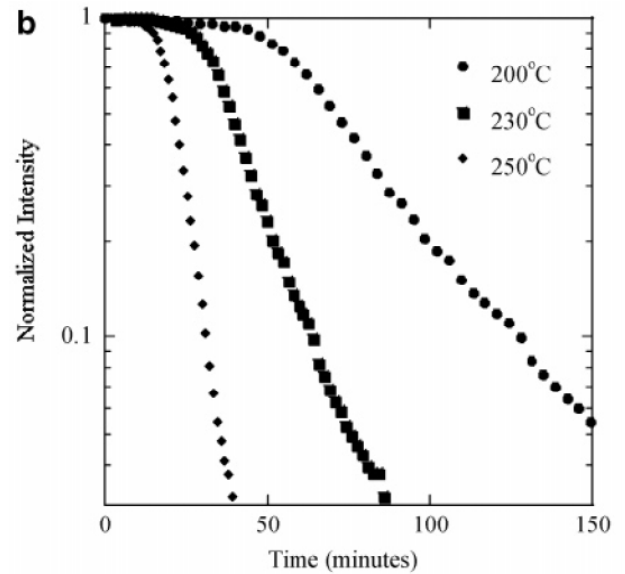


Abbildung 3.3-2: Zeitaufgelöstes CuO (111) Insitu-XRD-Signal während der Reduktion von CuO mit 5 % H_2 in He mit einem Durchfluss von 15-20 ml min^{-1} [Kim2003].

Weiter konnte festgestellt werden, dass das Volumen der Elementarzelle von CuO während der Reduktion zunächst zunimmt, um dann drastisch abzunehmen, wie Abbildung 3.3-3 zeigt.

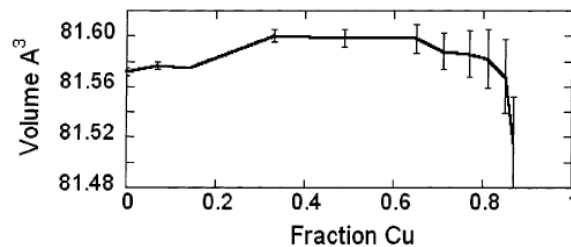


Abbildung 3.3-3: Volumen der Elementarzelle von CuO in Abhängigkeit vom Kupferanteil während der Reduktion mit Wasserstoff [Kim2003].

Kim vermutet, dass die Volumenzunahme durch die Diffusion von dissoziiertem Wasserstoff in den CuO -Bulk hervorgerufen wird. Der Wasserstoff bindet sich an den Sauerstoff und schwächt die Cu-O -Bindungen, was zur Aufweitung des Gitters führt. Mit Density-Functional (DF)-Rechnungen konnte eine Zusammensetzung von $\text{Cu}_{16}\text{O}_{16}\text{H}_{<1}$ ermittelt werden. Zudem wurde anhand der Messdaten vermutet, dass die Reduktion nicht gleichmäßig erfolgt. Stattdessen sollen sich Kupferkeime bilden, an deren Grenzfläche zum CuO die Reduktion abläuft.

Die Autoren schlagen für den Reduktionsmechanismus vor, dass der Wasserstoff während der Induktionsperiode in den Bulk des Kupfer(II)oxids diffundiert. Während dieser Periode werden aktive Stellen gebildet, die für eine schnellere Dissoziation von Wasserstoff verantwortlich sind. Dadurch wird die Reduktion beschleunigt.

Cu₂O als Zwischenprodukt kann erst gemessen werden, wenn man bei der Reduktion von CuO die Zufuhr an Wasserstoff in der Gasphase drastisch verringert oder die Heizraten auf bis zu 50 °C min⁻¹ erhöht. Das Auftreten von Cu₂O wurde über DF-Rechnungen versucht zu erklären. Danach ist CuO mit 50 % O-Leerstellen energiereicher als Cu₂O. Erst durch Umstrukturierungen im Kristallgitter entsteht das energieärmere Cu₂O. Unter normalen Reduktionsbedingungen dauern die Umstrukturierungen zu lange, sodass der Sauerstoff aus dem Gitter ausgebaut ist, bevor Cu₂O entstehen kann. Erst wenn die Zufuhr von Wasserstoff so gering und somit der Ausbau von Sauerstoff so langsam ist, dass die Umstrukturierungen erfolgen können, tritt Cu₂O auf.

Neben der Temperatur und der Gasphasenzusammensetzung scheint auch die Partikelgröße von CuO bei der Reduktion eine Rolle zu spielen. Jenna Pike et al. [Pik2006] stellten nanokristallines CuO Pulver her und reduzierten dieses mit 5 % CO in He. Dabei wurden sowohl Temperaturrampen (6,6 °C min⁻¹) als auch isotherme Bedingungen (250 °C) gewählt. Unter isothermen Bedingungen wurde festgestellt, dass sich das CuO mit 11 nm Partikelgröße innerhalb von 10 min vollständig zu Cu₂O reduziert. Das Cu₂O zeigt sich aber stabil gegen eine weitere Reduktion. Bei den Temperaturrampen zeigte sich, dass der Beginn der Cu₂O- bzw. Cu-Bildung von der Partikelgröße abhängt, wie in Tabelle 3.3-1 aufgelistet ist. Mit sinkender Partikelgröße steigt die Temperatur an, bei der die Reduktion einsetzt. In Abbildung 3.3-4 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

Tabelle 3.3-1: Beginn der Cu₂O- bzw. Cu-Bildung in Abhängigkeit von der Partikelgröße bei einer Heizrate von 6,6 °C min⁻¹. Durchfluss 20 ml min⁻¹ 5 % CO in He [Pik2006].

Partikelgröße	Cu ₂ O-Bildung / °C	Cu-Bildung / °C
5 nm	240	450
12 nm	190	360
~µm	-	150

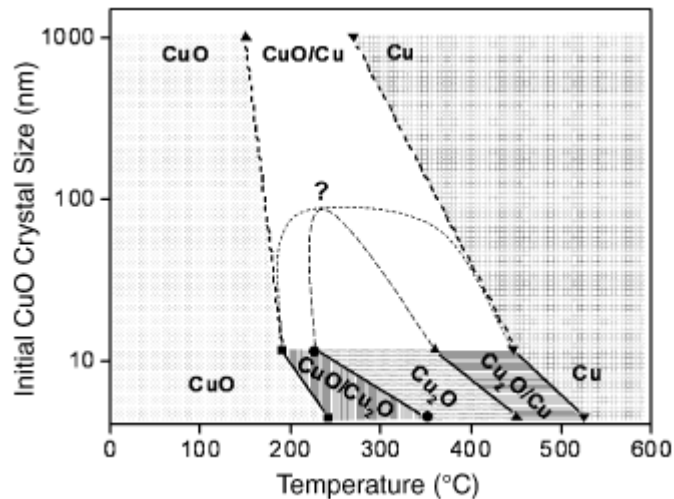


Abbildung 3.3-4: Beginn der Cu_2O - bzw. Cu-Bildung in Abhängigkeit von der Partikelgröße bei einer Heizrate von $6,6\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Durchfluss 20 ml min^{-1} 5 % CO in He. Das Fragezeichen deutet eine mögliche kritische Partikelgröße an, oberhalb der kein Cu_2O mehr auftritt [Pik2006].

3.4 Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff

Wasserstoff kann in festes Kupfer hinein diffundieren. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff im Kupfer kann es zu einer Schädigung des Kupferfestkörpers kommen, was auch als Wasserstoffkrankheit bezeichnet wird [Gme1958]. Der Wasserstoff diffundiert zu Sauerstoff-Einschlüssen und reagiert mit diesen unter Bildung von Wasser, welches sich nicht mehr im Kupfer lösen kann. Das Wasser versucht zu entweichen und reißt entlang der Korngrenzen Kanäle auf und gelangt so an die Oberfläche. Das neu gebildete poröse Kupfer schwächt die Festigkeit des Materials. Die Diffusion beginnt zwischen 400 und 500 $^\circ\text{C}$ wobei schon geringe Mengen von Wasserstoff genügen, um eine Schädigung hervorzurufen.

Wagner studierte unter anderem die Stabilität von Kupfer und Kupfer(I)oxid als Katalysator für die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff [Wag1970]. Er geht davon aus, dass sowohl Kupfer als auch Cu_2O als Katalysator für eine Sauerstoffübertragung in Betracht kommen. Dabei beschreibt er auf theoretische Weise die Stabilität der Phasen (Cu, Cu_2O) in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, während der Wasserstoff- und der Wasserpartialdruck als konstant vorgegeben werden. Dabei kennzeichnet er den stationären Zustand der Katalysatorphase durch die Angabe der Sauerstoffaktivität a_0 . Die stationäre Sauerstoffaktivität $a_0(\text{st})$ in der Katalysatoroberfläche ist proportional zur Wurzel des Sauerstoffpartialdruckes ($p(\text{O}_2)^{0,5}$) in der Gasphase, mit der die Katalysatoroberfläche im Gleichgewicht steht. In einem bestimmten Bereich der Sauerstoffaktivität ist eine Phase (I oder II) stabil, wobei $a_0(\text{I,II})$ die Sauerstoffaktivität markiert, bei der im thermo-dynamischen Gleichgewicht beide Phasen I + II koexistieren.

In Abbildung 3.4-1 sind die Sauerstoffaktivitäten der Phasen I (Cu) und II (Cu₂O) als Funktion des Sauerstoff-Partialdruckes dargestellt, wobei im Fall (a) die Sauerstoffaktivität der Phase I kleiner als die der Phase II ist, während im Fall (b) genau das Gegenteil angenommen wurde.

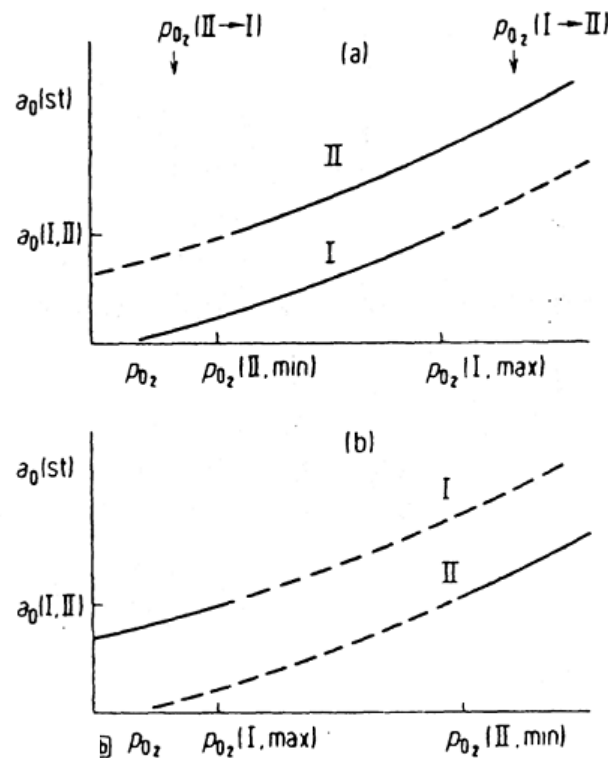


Abbildung 3.4-1: Sauerstoffaktivität der Phasen I (Cu) und II (Cu₂O) als Funktion von $p(O_2)$ in einem reagierenden H₂/O₂-Gemisch. Die Sauerstoffaktivitäten sind schematisch bei vorgegebenen konstanten Wasserstoff- und Wasserpartialdrücken dargestellt [Wag1970]. Die durchgezogenen Linien geben den stabilen Bereich der jeweiligen Phase an, die gestrichelte Linie dagegen den instabilen Bereich. Bei Fall a) ist die Sauerstoffaktivität der Phase II größer als die der Phase I. Im Fall b) wurden die Sauerstoffaktivitäten getauscht.

Im Fall (a) tritt ein Zwischengebiet für den Sauerstoffpartialdruck auf, in dem beide Phasen stabil vorliegen. Als Folge daraus sind Hystereseerscheinungen zu erwarten. Ist der Sauerstoffpartialdruck kleiner als $p(O_2)(II, min)$, so ist Phase I die alleinige stabile Phase. Wird der Sauerstoffpartialdruck erhöht, so bleibt Phase I stabil bis der Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)(I, max)$ erreicht ist. Bei weiterer Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes wird Phase I instabil und es erfolgt ein Übergang von Phase I in Phase II. Wenn nach vollständiger Bildung der Phase II der Sauerstoffdruck erniedrigt wird, so bleibt Phase II stabil, bis der Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)(II, min)$ erreicht. Wird der Sauerstoffpartialdruck weiter erniedrigt, erfolgt die Umwandlung von Phase II in Phase I.

Im Fall (b) ist weder Phase I noch Phase II im Zwischengebiet stabil. Hier kann entweder Phase I oder Phase II metastabil vorliegen, wobei die tatsächlich auftretende Phase durch die Vorgeschichte des Katalysators bestimmt wird. Andererseits besteht die Möglichkeit einer

Mosaikstruktur der Phasen I und II mit einem fort dauernden Stofftransport zwischen den Grenzflächen dieser Phasen. Der Stoffaustausch kann an der Oberfläche oder im Inneren der beteiligten Phasen in Form von adsorbierten Sauerstoffatomen, Ionen und Elektronen erfolgen.

3.5 Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Propen

Von Kupfer(I)oxid (Cu_2O) ist bekannt, dass es katalytisch in der selektiven Partialoxidation von Propen wirkt [Woo1969]. Wood et al. konnte anhand von Leitfähigkeitsmessungen und der Bildung von Acrolein und CO_2 zeigen, dass die Selektivität von Cu_2O steigt, wenn ein Sauerstoffdefizit im Kristallgitter des Kupfer(I)oxides existiert. Erreicht oder übersteigt der Sauerstoffgehalt das stöchiometrische Verhältnis, so sinkt die Selektivität unmittelbar.

Untersuchungen zur selektiven Partialoxidation von Propen zu Acrolein an Kupferoxiden als Katalysatoren führten Greger et al. in den 80er Jahren durch [Gre1984]. Diese gaben Aufschluss über das Hystereseverhalten der Selektivität von Acrolein als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes. Die Experimente wurden in einem Differentialreaktor bei 372 und 462 °C durchgeführt. Der Propen-Umsatz wurde auf 2 % begrenzt und als Katalysator wurde auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ geträgertes Kupferoxid verwendet, um hohe Dispersionen zu erreichen. Der Propenpartialdruck betrug 50 mbar, während der Sauerstoffpartialdruck zwischen 4 und 200 mbar variierte.

Aus den erhaltenen Ergebnissen der Autoren ließ sich ein Schema für die Hystereseschleifen ableiten, welches durch fünf charakteristische Punkte beschrieben wird und in Abbildung 3.5-1 dargestellt ist. Über die dimensionslose Größe κ wird das Verhältnis der Partialoxidation zur Totaloxidation über die Stoffmengenströme der jeweiligen Bezugskomponente (Acrolein und CO_2/CO) definiert. Die Gleichung für κ lautet:

$$\kappa = \frac{\dot{n}_{\text{Acrolein}}}{\frac{1}{3}\dot{n}_{\text{CO}_2} + \frac{1}{3}\dot{n}_{\text{CO}}} \quad (\text{Glg. 3.5-1})$$

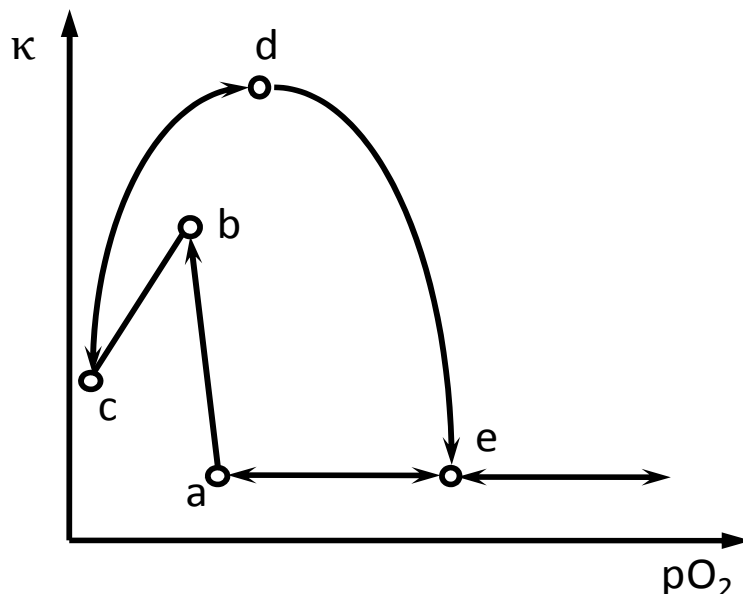


Abbildung 3.5-1: Schematische Darstellung einer Hystereseschleife für κ (s. Glg. 3.5-1) als Funktion des Sauerstoff-Partialdruckes $p(\text{O}_2)$ [Gre1984]. Der Kurvenverlauf der Hysterese ist im Text beschrieben.

Die Versuche haben bei einem Sauerstoffpartialdruck von 156 mbar begonnen, welcher dann schrittweise gesenkt wurde (Punkt e bis a in Abbildung 3.5-1). Es war eine Dominanz der Totaloxidation festzustellen. Die Werte für κ begannen sprunghaft zu steigen, als der Sauerstoffpartialdruck 40 mbar unterschritt (Punkt a). Die Acrolein-Produktion durchlief ein Maximum (Punkt b) und fiel dann mit weiter sinkendem Sauerstoffpartialdruck weiter ab (Punkt b bis c). Ein relativ hohes Verhältnis von Acrolein zu Totaloxidationsprodukten wurde erst erreicht, als der Sauerstoffpartialdruck aus dem sauerstoffarmen Bereich kommend sukzessive erhöht wurde und Werte zwischen 50 und 100 mbar annahm (Punkt c bis d). Stieg der Sauerstoffpartialdruck über 100 mbar, so sank κ wieder ab. Die Hysterese schloss sich bei einem Sauerstoffpartialdruck von 120 mbar (Punkt e).

Als Grund für das Hysteresephänomen wurde der Phasenübergang von CuO nach Cu_2O erwogen. Der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes des Katalysators an den verschiedenen Punkten in der Abbildung 3.5-1 und der Veränderung der Farbe des Katalysators nach, schien die aktive Spezies die Cu_2O -Phase zu sein. Im sauerstoffreichen Bereich (e-a) lag CuO vor. Wenn der Sauerstoffgehalt im Gas weiter abnahm, fand ein Phasenübergang nach Cu_2O statt (a-b) und κ stieg stark an. Entlang der Linie b-c-d war die Cu_2O -Phase stabil und wurde mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck reoxidiert (d-e). Im Punkt e war das Cu_2O vollständig zu CuO oxidiert. Nachdem der Sauerstoffpartialdruck verändert wurde, waren bis zu 50 Stunden notwendig, damit sich ein stationärer Zustand einstellte. Die Geschwindigkeit, mit der dieser Zustand erreicht wurde, erhöhte sich mit steigender Temperatur. Um reproduzierbare Werte für κ zu erhalten, waren drei Hysterese-Zyklen notwendig.

Bei einer Temperaturerhöhung von 372 auf 462 °C verengte sich die Hysterese und verschob sich zu höheren Sauerstoffpartialdrücken. Das Maximum von κ war mit zunehmender Temperatur nicht mehr so ausgeprägt, wie in Abbildung 3.5-2 gezeigt wird. Von κ kann man nicht auf die Gesamtaktivität zu schließen. Diese ist am Sauerstoffverbrauch zu erkennen, welcher in der unteren Hälfte der Abbildung 3.5-2 dargestellt ist und mit der Temperatur ansteigt.

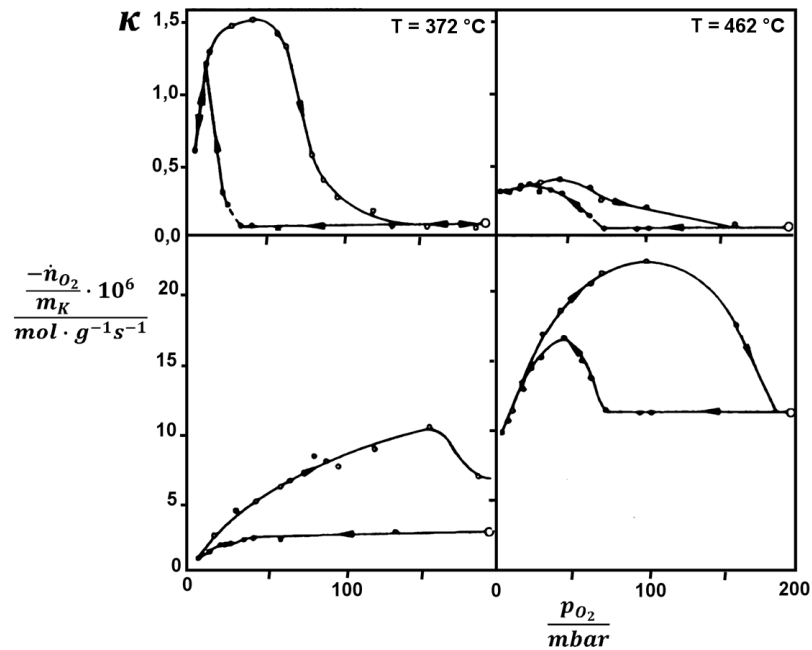


Abbildung 3.5-2: κ und der Sauerstoffverbrauch bei einem Propenpartialdruck von 50 mbar in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei 372 und 462 °C. Vorbehandlung 17 h in Luft bei 372 und 462 °C [Gre1984].

Diese Untersuchungen machen deutlich, dass der Katalysator in verschiedenen Zuständen vorliegen kann, die von der Vorgeschichte abhängen, obwohl die Versuchsbedingungen identisch waren.

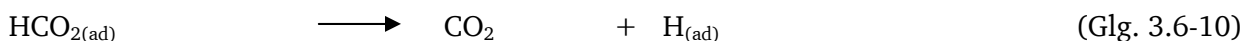
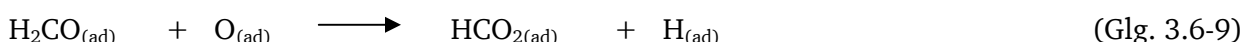
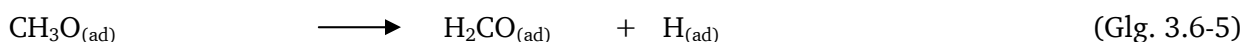
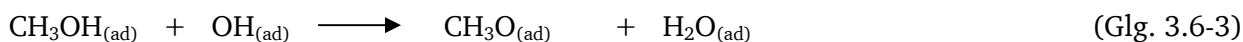
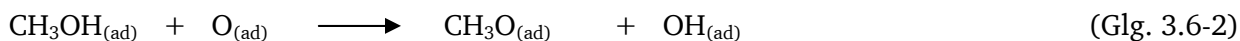
3.6 Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Methanol

3.6.1 Mechanismus der Methanol-Oxidation

Der Mechanismus der Methanol-Oxidation an Kupferoberflächen ist schon hinlänglich untersucht worden. Eine der wesentlichen Funktionen eines Oxidationskatalysators ist die Aktivierung von molekularem Sauerstoff, da die hohe Bindungsenergie des Sauerstoffmoleküls ($498,34 \text{ kJ mol}^{-1}$ [Hol1995]) eine hohe Aktivierungsenergie der unkatalysierten Oxidationsreaktion bedingt.

Die Aktivierung des Sauerstoffs besteht im Allgemeinen aus der dissoziativen Adsorption, dem zum Teil der Einbau des atomaren Sauerstoffes in das Kristallgitter der Katalysatoroberfläche folgt [Sch2004]. Je nach Kristallorientierung, Sauerstoffexposition und Temperatur ergibt sich eine Vielzahl von unterschiedlich gebundenem, sowohl physikalisch als auch chemisorbiertem atomarem und molekularem Sauerstoff am Kupfer. Die Ausbildung der chemisorbierten Adsorbatstrukturen ist in der Regel mit einer Rekonstruktion der Oberfläche verbunden.

In der Literatur wird über ein Reaktionsschema für die selektive Oxidation von Methanol am Kupfer diskutiert, das die Reaktionsschritte (Glg. 3.6-1) bis (Glg. 3.6-10) enthält [Mad1980]. Die Reaktion verläuft danach am Kupfer über einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, indem jeweils zwei adsorbierte Spezies miteinander reagieren.



Nach der Adsorption von zwei Methanol-Molekülen wird aus den Alkoholgruppen durch nukleophile Sauerstoffspezies nach den Reaktionsgleichungen (3.6-2) und (3.6-3) Wasserstoff abgespalten, wobei zweimal die Methoxyspezies und über eine Hydroxyl-Gruppe Wasser gebildet werden. Die Methoxygruppe wird als wesentliches Intermediat der Reaktion angesehen. Die Methoxyspezies zersetzt sich oberhalb von 27 °C zu Formaldehyd und Wasserstoff (Reaktionsgleichung 3.6-5), wobei dies als geschwindigkeitsbestimmender Schritt postuliert wird. Insbesondere bei höheren Temperaturen kann Formaldehyd weiter zu Formiat (CHOO) oxidiert werden, welches sich dann weiter zu CO₂ zersetzen kann (Reaktionsgleichung 3.6-9 und 3.6-10).

Methanol adsorbiert an reinen, sauerstofffreien Kupferoberflächen weitgehend molekular, weshalb diese im Allgemeinen als katalytisch inaktiv für die Dehydrierung von Methanol angesehen werden. Madix vermutet, dass auch bei dissoziativer Adsorption des Methanols die Methoxyspezies so stabil ist, dass sie wieder rekombinieren und desorbieren kann. Erst durch die Anwesenheit von Sauerstoff wird der abgespaltene Wasserstoff abgefangen, sodass keine Rekombination erfolgen kann. Unter Verweis auf eigene, frühere Arbeiten berichtet Madix, dass Ethanol unter Dissoziation an sauerstofffreiem Kupfer adsorbiert und dann Acetaldehyd bildet. Er begründet dies damit, dass die Ethoxyspezies instabil ist und abreagiert, bevor sie mit dem abgespaltenen Wasserstoff rekombinieren kann.

Im Methanol-Sauerstoff-Kupfer-System wird beobachtet, dass eine vollständige Bedeckung mit Sauerstoff zu einer starken Verminderung der dissoziativen Adsorption von Methanol führt. Erklärt wird diese Beobachtung mit den fehlenden metallischen Kupferplätzen, die einerseits die Methoxy-Spezies stabilisieren und andererseits zusammen mit adsorbiertem Sauerstoff dazu beitragen, die Aktivierungsenergie für die Dissoziation des Methanols herabzusetzen.

Weitere Untersuchungen zur Oxidation von Methanol am Kupfer wurden von Hävecker durchgeführt [Häv2000]. Das Ziel der Forschungsarbeit von Hävecker war es mit Hilfe von In-situ-XPS- und In-situ-XAS-Messungen eine Korrelation zwischen den auf der Oberfläche vorliegenden Sauerstoffspezies und der katalytischen Aktivität zu finden. Die Experimente wurden an einer Kupferfolie bei Temperaturen von bis zu 500 °C und in Bezug auf UHV-Techniken unter relativ hohem Druck (bis 20 mbar) durchgeführt. Resultierend aus den Untersuchungen scheint der aktive Katalysator aus einer partiell oxidierten Kupferoberfläche zu bestehen, die nukleophile Sauerstoffspezies enthält. Hävecker erklärt den Mechanismus wie folgt. Der auf der Oberfläche adsorbierte Sauerstoff bewirkt die Abspaltung des Wasserstoffes vom adsorbierten Methanolmolekül, wobei das Methoxy-Intermediat als Zwischenprodukt entsteht. Dieses Methoxy-Intermediat wird durch Cu⁰-Zentren stabilisiert. Die Partialoxidation

läuft an der Grenze zwischen den Sauerstofffreien bzw. -inseln und der umgebenden unbedeckten Metalloberfläche ab, die dann durch die katalytische Reaktion mit Methoxy als Zwischenprodukt auf dem Weg zum Formaldehyd belegt wird [Häv2000].

Die Notwendigkeit von sowohl metallischem Kupfer als auch von Sauerstoff auf der Oberfläche wird als „dual site“ Modell bezeichnet.

Anhand der Untersuchungsergebnisse der Methanoloxidation am Kupfer stellte Hävecker ein Modell für die vorliegenden Sauerstoffspezies auf der Oberfläche und deren katalytische Funktion auf, welches in Abbildung 3.6-1 dargestellt wird.

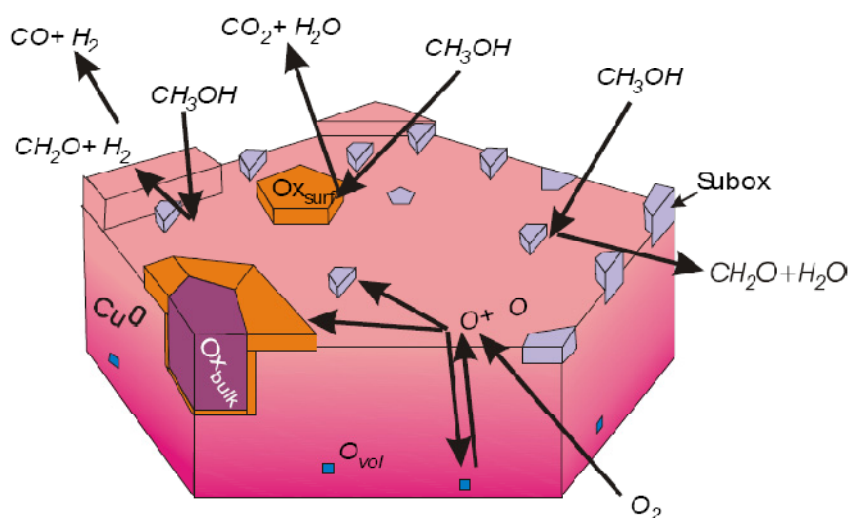


Abbildung 3.6-1: Schematische Darstellung der Katalysatoroberfläche mit den verschiedenen koexistierenden Sauerstoffspezies [Häv2000].

Hävecker konnte zeigen, dass sich unter den Reaktionsbedingungen auf der Oberfläche von Kupfer eine metastabile Suboxidphase bildet, die sich aber in der elektronischen Struktur von den bekannten Kupferoxiden Cu_2O und CuO unterscheidet. Diese Suboxidphase ist nur unter in-situ-Bedingungen existent und zerfällt sonst zu Kupfer und Oxid. Er vermutet, dass die Bildung der neuen Suboxidphase mit der Einlagerung von Sauerstoff in den Bulk des Festkörpers und den daraus resultierenden Defekten verbunden ist. Weiter konnte Hävecker eine Korrelation der Menge der Suboxidphase auf der Katalysatoroberfläche mit der Bildung von Formaldehyd finden und stellte die Vermutung auf, dass das Suboxid die Produktion von Formaldehyd katalysiert.

Neben der Suboxidphase kann koexistent ein Oberflächenoxid Ox_{surf} vorliegen, welches als Vorstufe zur Ausbildung des bekannten Kupfer(I)oxids dient. Zunächst wächst das Ox_{surf} zweidimensional auf der Kupferoberfläche als dünne Oxidschicht. In Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen (Methanol/Sauerstoff-Mischungsverhältnis und Temperatur) setzt dann ein dreidimensionales Wachstum des Oxides ein. Ab einer gewissen Dicke wird das Ox_{surf} als Ox_{bulk} wahrgenommen, welches als Cu_2O identifiziert wurde. Sowohl Ox_{surf} als auch Ox_{bulk} katalysieren die Totaloxidation von Methanol zu Kohlendioxid und Wasser.

Nach Hävecker sind zwei Merkmale der Katalysatoroberfläche wesentlich für die Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd. Zum einen müssen metallische Cu^0 -Zentren vorhanden sein, weil eine zunehmende Bedeckung der Oberfläche mit oxidischen Spezies die Reaktion hemmt. Zum anderen ist die Formaldehydbildung mit dem Auftreten und der Intensität der Sauerstoffsboxidphase gekoppelt.

3.6.2 Oszillierendes Reaktionsverhalten

Bei der Suche nach der Identität des aktiven Zustandes des Katalysators wurde im Reaktionssystem Kupfer-Sauerstoff-Methanol ein interessantes dynamisches Verhalten festgestellt. Es konnten oszillierende Reaktionsraten beobachtet werden [Wer1997].

Derartige Systeme befinden sich in einem weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernten Zustand und zeigen bei konstanten äußeren Parametern wie Temperatur, Druck und Volumenstrom spontane Änderungen der katalytischen Aktivität und damit der Produktzusammensetzung. Damit Oszillationen auftreten können, muss der Reaktionsmechanismus autokatalytische Schritte enthalten und das System eine Bistabilität aufweisen, d. h. es können in einem Parameterbereich zwei unterschiedliche Zustände existieren [Atk2001].

In der industriell angewendeten heterogenen Katalyse sind oszillierende Systeme mit Schwierigkeiten und Gefahren beim Betrieb der chemischen Produktionsanlagen verbunden, sodass deren Erforschung von besonderem Interesse ist, um unkontrollierbare Instabilitäten zu vermeiden.

Werner et al. konnten bei der Untersuchung der Oxidation von Methanol am Kupfer in einem Rohrreaktor durch Analyse der Gaszusammensetzung mit einem Massenspektrometer zeigen, dass in einem Temperaturbereich von 350 bis 437 °C Gasphasen- und Temperaturoszillationen auftreten [Wer1997]. Die auftretenden Oszillationen (s. Abbildung 3.6-2) sind mit einem periodischen Übergang zwischen metallischem Kupfer und Kupferoxiden auf der Katalysatoroberfläche verknüpft. Entscheidend für das Auftreten der Oszillationen sind die absolute Temperatur des Katalysators, das Methanol-Sauerstoff-Verhältnis und die Oberflächenbedeckung des Katalysators mit Sauerstoffspezies. Die vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff führt zu einem unselektiven und eine sauerstofffreie Oberfläche zu einem inaktiven Katalysator. Sauerstoff kann zum einen über die Gasphase oder zum anderen durch Diffusion aus dem Bulk an die Oberfläche gelangen. Die Temperatur des Katalysators wird bestimmt durch die Ofentemperatur, die Reaktionswärme der Methanol-Umsetzung sowie durch den Wärmestrom, der durch Gaskonvektion von der Probe abgeführt wird.

Von Werner et al. wird ein Mechanismus der auftretenden Oszillationen postuliert, in der jede Oszillationsperiode aus fünf Phasen besteht.

Phase 1:

Zu Beginn jeder Periode besteht die Oberfläche des Katalysators aus metallischem Kupfer und ist auf Grund der geringen Adsorption aller Gasphasenspezies inaktiv. Während einer Inhibierungszeit diffundiert Sauerstoff aus dem Volumen an die Oberfläche. Die Inhibierungszeit beträgt in diesem Fall ca. 0,3 min bei 387 °C und einem Methanol-Sauerstoff-Verhältnis von 1.

Phase 2:

Durch den nun an der Oberfläche vorhandenen Sauerstoff wird Methanol chemisorbiert, welches anschließend zum Formiat oxidiert wird, das wiederum schnell die Katalysatoroberfläche bedeckt. Die Zersetzung von Formiat zu CO_2 und Wasserstoff führt dazu, dass das Volumenreservoir an Sauerstoff und damit auch dieser Reaktionspfad stark abnimmt, was in Abbildung 3.6-2 zu sehen ist.

Phase 3:

Die Umsetzung von Methanol über das Methoxyintermediat zu Formaldehyd gewinnt an Bedeutung und führt auf Grund der Exothermie dieser Reaktion zu einem Temperaturanstieg. Die Autoren gehen davon aus, dass der für diese Reaktion benötigte Sauerstoff aus der Gasphase und nicht aus dem Volumen stammt.

Phase 4:

Die erhöhte Temperatur sorgt für die Überwindung einer Aktivierungsbarriere, sodass adsorbierter Sauerstoff in den Bulk diffundieren kann, um das Volumenreservoir aufzufüllen. Neben der Bulkdiffusion findet auch eine Oxidation der Oberfläche zum Cu_2O statt.

Phase 5:

Reduktion der Oberfläche von Cu_2O zu Kupfer durch Methanol.

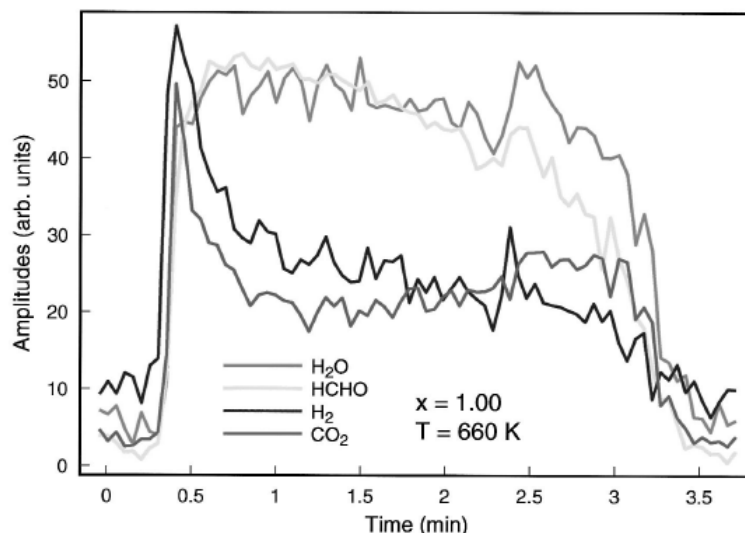


Abbildung 3.6-2: Konzentrationsprofile der im Reaktionsgas enthaltenen Komponenten einer Oszillationsperiode während der Oxidation von Methanol am Kupfer [Wer1997]. Am Ende der Periode beginnt der Zyklus von Neuem und es schließen sich weitere Oszillationen an. Das Konzentrationsprofil wurde bei einer Temperatur von 387 °C und einem Methanol/Sauerstoff-Verhältnis von 1 durchgeführt.

Darüber hinaus zeigten die Autoren anhand von thermogravimetrischen Untersuchungen (s. Abbildung 3.6-3), dass die Reduktion von CuO durch ein reduzierendes Methanol-Sauerstoff-Gemisch kinetisch ein anderes Verhalten aufweist, als die Reduktion von Cu₂O. CuO wird mit einem scharfen Übergang zu metallischem Kupfer umgewandelt, die Cu₂O-Reduktion hingegen ist zu Beginn stark verzögert und beschleunigt sich im Verlauf der Reduktion.

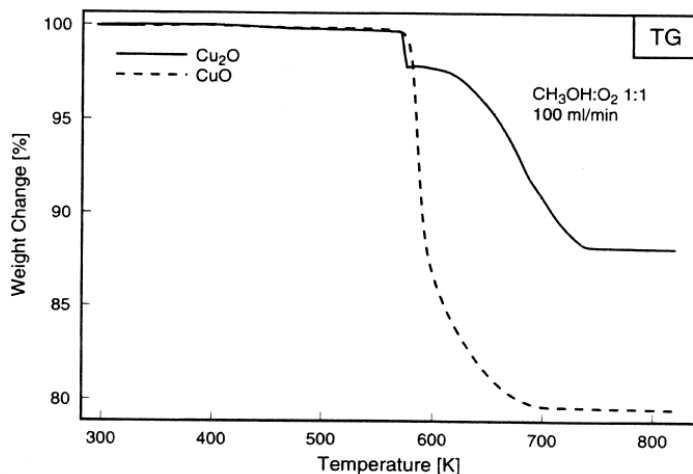


Abbildung 3.6-3: Massenänderung von CuO und Cu₂O unter einem Methanol-Sauerstoffstrom [Wer1997].

Böttger führte die Untersuchung der Oszillationen im Kupfer/Sauerstoff/Methanol-System weiter [Bött2000]. Er verwendete als Reaktor eine Sichtzelle, in der ein Kupferblech einseitig vom Reaktionsgas überströmt wurde. An der Rückseite befanden sich die Probenheizung und ein schnell reagierendes Thermoelement. Durch das Sichtfenster wurden Aufnahmen mit einer Videokamera und einer Infrarotkamera gemacht. Die Gasphase konnte über ein MS analysiert werden. Böttger brachte das Katalyse-System gezielt in oszillierende Zustände und untersuchte verschiedene Faktoren, die einen Einfluss auf die Oszillationen haben könnten. Anschließend versuchte er die auftretenden Effekte über vier Modelle (Mechanismus Typ I bis IV) qualitativ zu erklären.

Die Oszillationen wurden nur nach einer Aktivierung der Kupferproben beobachtet. Die Aktivierung bestand darin, dass die Kupferproben abwechselnd mit Sauerstoff und Methanol oder Sauerstoff-Methanol-Gemischen bei hohen Temperaturen vorbehandelt wurden. Die Minstdauer der Vorbehandlung hing von den Partialdrücken und der Probentemperatur ab. Bei atmosphärischen Drücken ist bei ca. 460 °C eine Behandlung mit Methanol-Sauerstoff-Gemischen (Verhältnis 3,5:1) von ca. 5 min notwendig, während bei 400 °C mehrere Stunden erforderlich sind. Eine derartig aktivierte Probe oszillierte bei Einstellung geeigneter Gasflüsse auch bei Temperaturen unterhalb der Aktivierungstemperatur und auch wenn sie zwischenzeitlich mehrere Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Oszillationen durch den Zustand der Probe determiniert sind.

Es wurden Oszillationen mit einer sehr kurzen Periodendauer (< 1 min) und mit einer mehreren Minuten langen Periodendauer beobachtet. Diese beiden Oszillationstypen traten teilweise gleichzeitig auf und wurden u. U. von großen Temperaturschwankungen begleitet.

Zunächst versuchte Böttger während der Oszillationen über eine Video-MS-Kopplung den Oxidationszustand des Katalysators mit der Gasphasenzusammensetzung zu korrelieren. Den Oxidationszustand bestimmte er über die Interferenzfarben der unterschiedlichen Schichtdicken von Cu_2O , wozu er auf Veröffentlichungen von U. R. Evans et. al. [Eva1937] und F. H. Constable [Con1927] zurückgriff. Das Gasphasen/Methanol-Umsatz-Diagramm einer Oszillationsperiode ist in Abbildung 3.6-4 dargestellt.

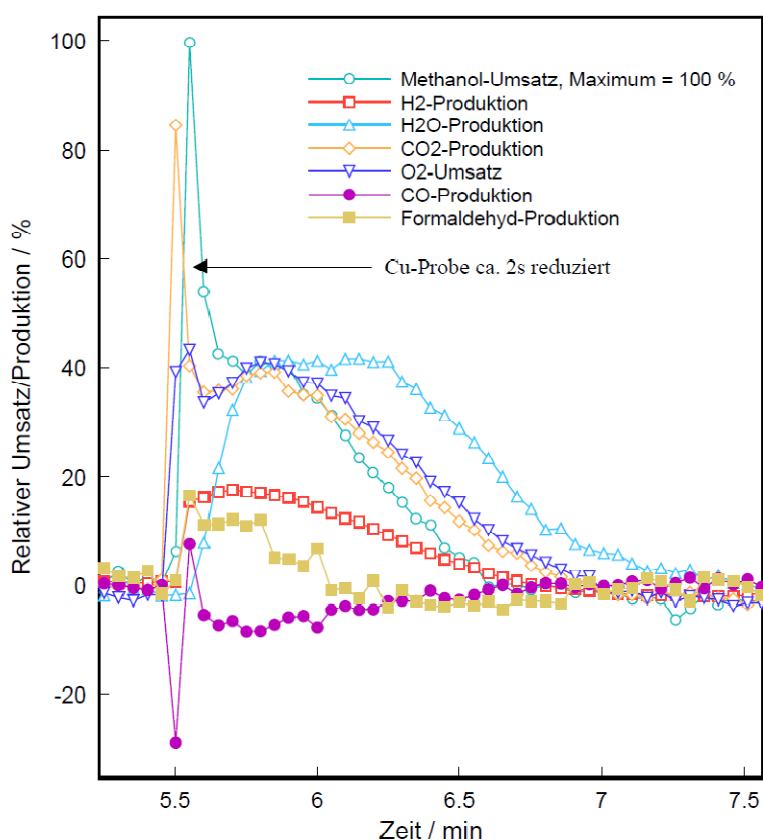


Abbildung 3.6-4: Vergleich der Umsatz- und Produktionsänderungen innerhalb einer Periode. $410\text{ }^{\circ}\text{C}$, O_2 : $1,9\text{ ml min}^{-1}$, Methanol: $4,7\text{ ml min}^{-1}$, He: $28,6\text{ ml min}^{-1}$, Methanol: $\text{O}_2 = 2,5 : 1$. Die maximale Umsatz-änderung von Methanol in einer Periode wurde gleich 100 % gesetzt und dazu die Änderungen des Sauerstoff-Umsatzes und der Produkte aufgetragen. Als Nullpunkt wurden die Volumenanteile kurz vor der Probenreduktion bei 5,3 min gewählt [Bött2000].

Die Oszillationen beschränken sich weitestgehend auf die Totaloxidation. Die Formaldehyd-Bildung wird nur leicht beeinflusst. Über die Video-MS-Kopplung konnte festgestellt werden, dass das Kupfer weitestgehend oxidiert vorliegt. Der drastische Umsatzanstieg von Methanol bei ca. 5,5 min ist auf die Reduktion des Cu-Katalysators zurückzuführen, da das Kupfer im reduzierten Zustand katalytisch wesentlich aktiver ist, als im oxidierten Zustand. Da die Probe sofort nach der Reduktion reoxidiert, fällt der Umsatz sofort nach dem drastischen Anstieg

wieder ab, allerdings zunächst auf ein höheres Niveau als vor der visuell sichtbaren Probenreduktion. Diese schnelle Reoxidation sei wahrscheinlich durch die hohe Reaktivität der Probe bedingt und wird von Böttger folgendermaßen erklärt: Oxidreste sind auch nach dem Reduktionsschritt noch vorhanden und dienen als Oxidationskeime für die Reoxidation. Zudem gibt es viele Fehlstellen und neue Oxidationskeime werden sehr schnell aus Volumensauerstoff gebildet bzw. die Oberfläche wird durch Volumensauerstoff oxidiert.

Böttger untersuchte nun die Sensitivität des Katalyse-Systems auf geringe Sauerstoff-Störungen. Dazu wurde bei einer Temperatur von 470 °C und einem O₂ : Methanol-Verhältnis von 0,56 die Zufuhr von Sauerstoff kurzzeitig (1-2 s) um 7 % (O₂ : Methanol = 0,52) und 15 % (O₂ : Methanol = 0,48) gesenkt (die Änderung im Reaktor sollte durch Rückvermischung geringer sein). In Abbildung 3.6-5 ist der Verlauf der Gasphasenzusammensetzung dargestellt.

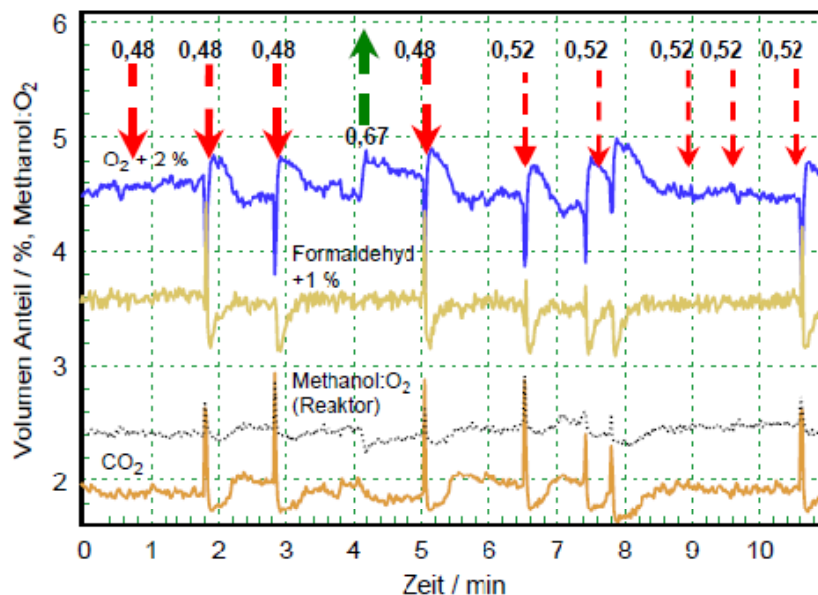


Abbildung 3.6-5: Im Eduktgasstrom eingestellte kurzzeitige Veränderungen (1-2 s) des Sauerstoff-Methanol-Verhältnisses (jeweils an den mit Pfeilen markierten Positionen, fett gedruckte Zahlen an den Pfeilen: Sauerstoff-Methanol-Verhältnis), Sauerstoff-Methanol-Verhältnis/Grundwert: 0,56 : 1, 470 °C [Bött2000].

Anhand der Grafik wird ersichtlich, dass der Katalysator sehr empfindlich auf Änderungen der Sauerstoffzufuhr reagiert. Eine Senkung des Sauerstoffgehaltes hatte in den meisten Fällen eine sofortige Reduktion der gesamten Probenoberfläche zur Folge. Bei sehr geringen zeitlichen Abständen zwischen den Absenkungen des Sauerstoffflusses erfolgte dagegen keine sichtbare Reduktion der Probe. Kurzzeitige Erhöhungen des Sauerstoffgehaltes führten in keinem Fall zu einer qualitativen Änderung des oszillatorischen Verhaltens des Systems. Bemerkenswert ist, dass eine kurzzeitige Senkung des O₂ : Methanol-Verhältnisses auf 0,48 zwar in fast jedem Fall zur Reduktion führte, bei einem konstanten O₂ : Methanol-Verhältnis von 0,48 das System aber keineswegs dauerhaft reduziert blieb, sondern oszillierte.

Weiter untersuchte Böttger den Einfluss der Proben­temperatur. Die Periodenzeiten (zeitlicher Abstand zwischen den reduzierten Zuständen der Probe) wurden im Temperaturbereich von 390 - 415 °C bei konst. Flüssen (Methanol: 5,9 ml min⁻¹, O₂: 1,1 ml min⁻¹, He: 35 ml min⁻¹) gemessen. Trägt man analog zur Arrhenius-Gleichung den natürlichen Logarithmus der Periodenzeiten gegen die reziproke Temperatur, so findet man einen linearen Zusammenhang. Die Temperatur an dem Thermoelement entspricht nicht unbedingt der Temperatur an der Katalysatoroberfläche. Um herauszufinden, ob eine Temperaturerhöhung Prozesse im Katalysatorvolumen oder an der Katalysatoroberfläche beeinflusst, wurde die Probe kurzzeitig (2-5 s) mit einer Halogenlampe angestrahlt. Die Bestrahlung bewirkte eine Temperaturerhöhung von einigen Grad unmittelbar an der Katalysatoroberfläche, während der Probenträger kaum erwärmt wird. Mit der Temperaturerhöhung soll eine Reduktion der Katalysatoroberfläche ausgelöst werden, was mit einem Anstieg der CO₂-Konzentration verbunden ist. Dass dies gelingt, soll in Abbildung 3.6-6 zu sehen sein.

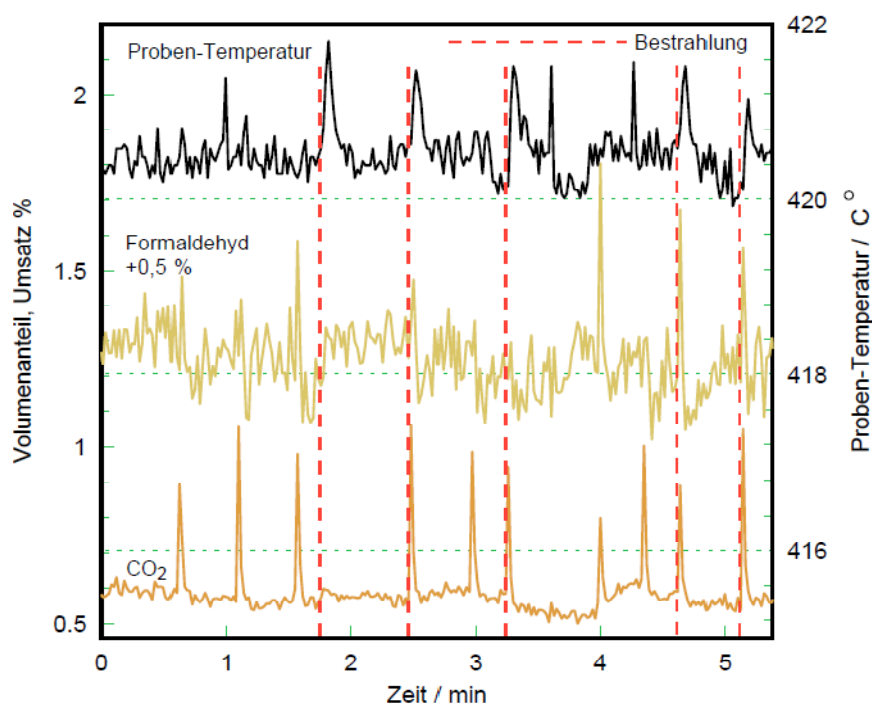


Abbildung 3.6-6: Eine kurzzeitige Bestrahlung (2-3 s) der Probe (Probentemperatur: 420 °C, O₂: 1,25 ml min⁻¹, Methanol: 5,2 ml min⁻¹, He: 28,6 ml min⁻¹) führte zu einer kurzzeitigen Probenreduktion, was am Maximum des CO₂-Anteils zu sehen ist [Bött2000].

Böttger behauptet, dass mit fast jeder Bestrahlung eine Reduktion ausgelöst werden konnte. Es schien aber eine Art Totzeit zu geben, innerhalb der eine Bestrahlung keine Reduktion auslöste, wie beim ersten Versuch zu sehen ist. Die Experimente hätten gezeigt, dass die beträchtlichen Umsatzänderungen eine Folge und nicht die Ursache der Oberflächenreduktion seien.

Wie wichtig die Oberflächentemperatur ist, kann mit den Auswirkungen einer Änderung der Zusammensetzung des Inertgases demonstriert werden. Ein großer Teil der Reaktionswärme von

der Katalysatoroberfläche wird vom Trägergas abgeführt. Wird ein Teil des Heliums im Eduktgasstrom durch einen gleichen Volumenstrom Argon ausgetauscht, verringert dies den durch den Gasstrom abgeführten Wärmestrom, da Argon eine wesentlich geringere Wärmeleitfähigkeit als Helium besitzt ($\lambda(\text{He}) = 252,4 \text{ mW K}^{-1} \text{ m}^{-1}$, $\lambda(\text{Ar}) = 30,6 \text{ mW K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ bei $330 \text{ }^\circ\text{C}$). In Abbildung 3.6-7 sind die Verlaufskurven der Gasphasenzusammensetzung für den Austauschversuch dargestellt.

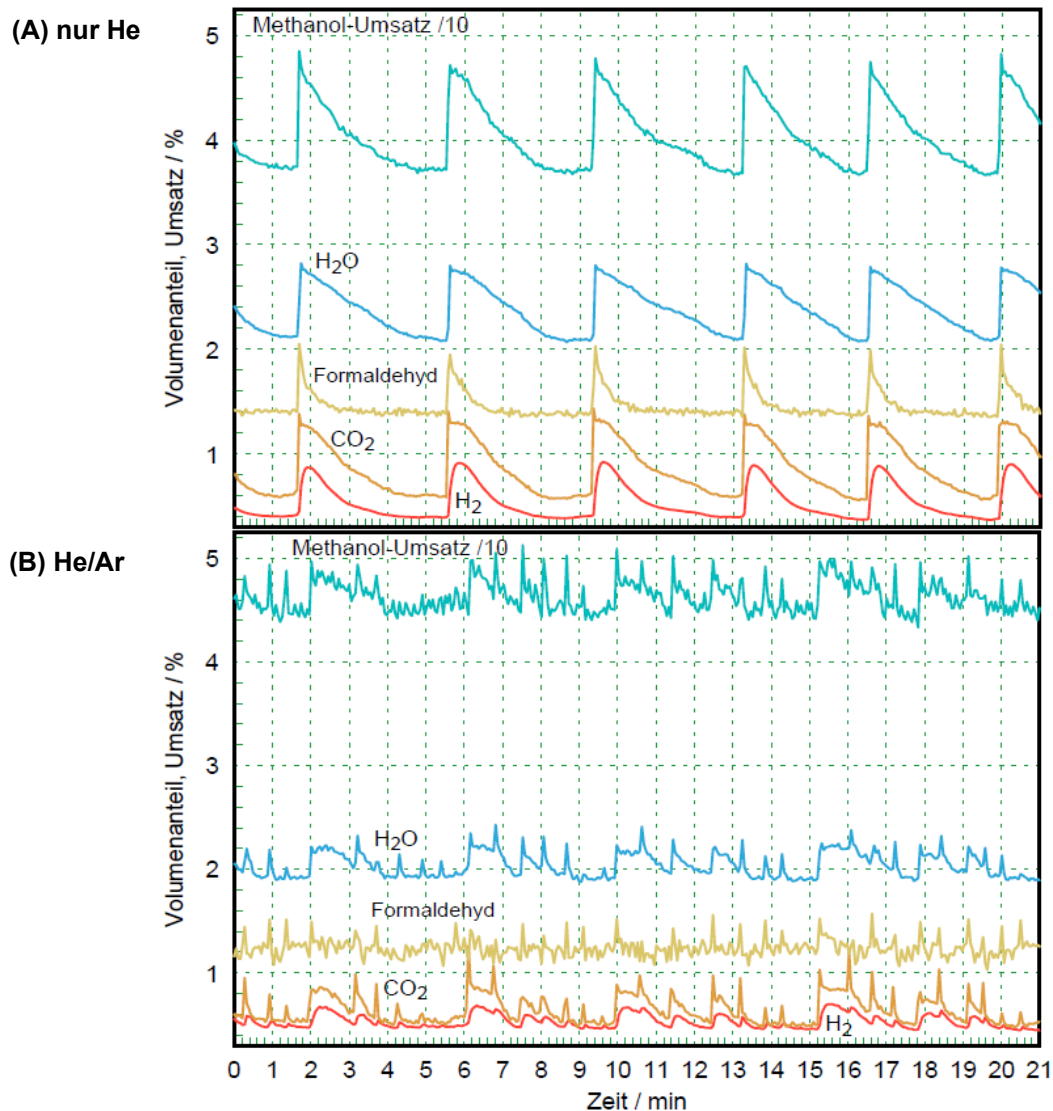


Abbildung 3.6-7: Abgaskonzentrationen bei $415 \text{ }^\circ\text{C}$, einem Methanol : O_2 -Verhältnis von $2,4 : 1$ und einem von Gesamtfluß: $60,1 \text{ ml min}^{-1}$. (A): O_2 /Methanol/He-Gemisch (O_2 : $2,3 \text{ ml min}^{-1}$, Methanol: $5,4 \text{ ml min}^{-1}$, He: $52,6 \text{ ml min}^{-1}$), (B): O_2 /Methanol/He/Ar-Gemisch (O_2 : $2,3 \text{ ml min}^{-1}$, Methanol: $5,4 \text{ ml min}^{-1}$, He: $28,6 \text{ ml min}^{-1}$, Ar: 24 ml min^{-1} , 40 % Ar) [Bött2000].

Bei der Argon/Helium-Mischung (B) scheinen die großen, langen Oszillationen, wie sie auch im oberen Diagramm (A) auftreten, von ähnlichen Oszillationen mit kürzerer Periodendauer und kleinerer Amplitude überlagert zu sein. Die großen, langen Oszillationen scheinen nur wenig von der Oberflächentemperatur beeinflusst zu werden und werden daher Prozessen zugeschrieben, die im Katalysatorvolumen stattfinden (Typ III Mechanismus, siehe unten Modell-Diskussion).

Die kurzen, kleinen Oszillationen, welche bei einer hohen Oberflächentemperatur bzw. bei einer geringen Wärmeableitung von der Probenoberfläche im Verhältnis zum Umsatz auftreten, werden dem Typ II Mechanismus zugeschrieben.

Böttger untersuchte auch den Einfluss des Sauerstoff : Methanol-Verhältnisses. Bei einer Temperatur von 450 °C wurde stufenweise das Sauerstoff : Methanol-Verhältnis von 0,62 bis auf 0,95 erhöht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.6-8 zusammengefasst.

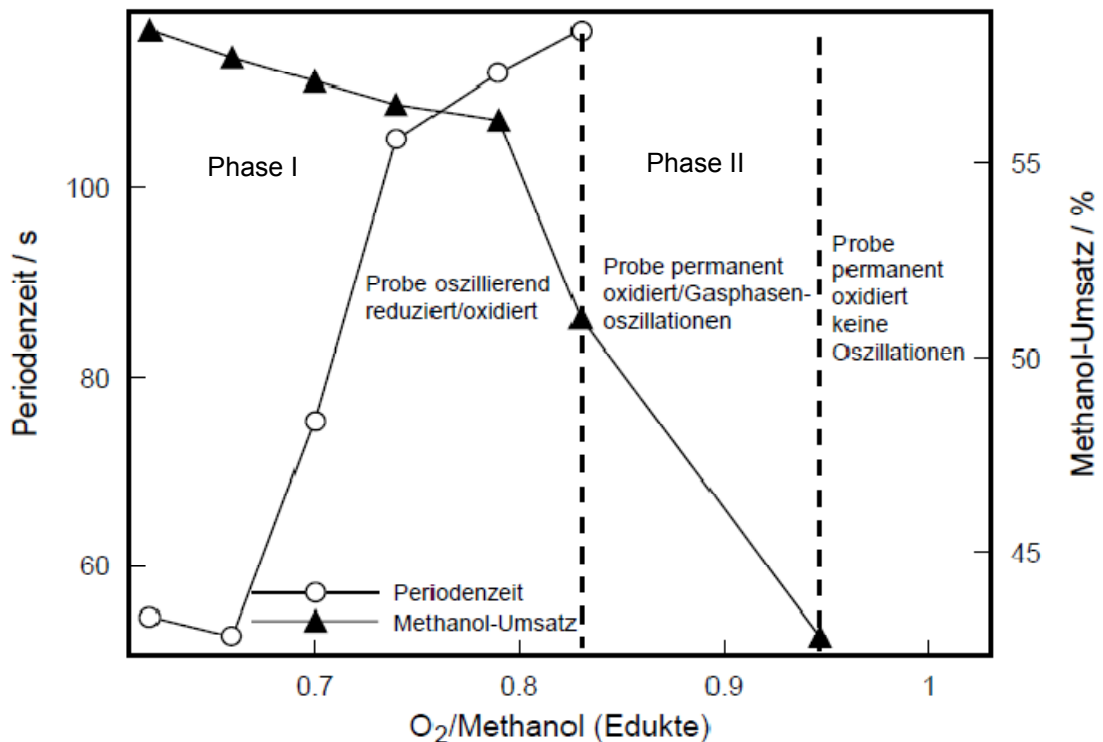


Abbildung 3.6-8: Abhängigkeit der Periodenzeiten vom Sauerstoff/Methanol-Verhältnis ($T_{\text{Probe}} = 450 \text{ °C}$) [Bött2000].

Interessant ist der Übergang von der oszillierend reduzierten/oxidierten Probe (Phase I) zur permanent oxidierten Probe (Phase II), wie der direkte Vergleich in Abbildung 3.6-9 zeigt. Hierbei fällt auf, dass die Umsatzspitze, die durch die kurzzeitige Reduktion in Phase I hervorgerufen wird, in Phase II fehlt. Legt man nun die Perioden übereinander, so fällt auf, dass sich diese weitgehend gleichen. Daraus wird geschlossen, dass die vollständige Reduktion der Oberfläche keine Relevanz für die hier auftretenden Oszillationen besitzt. Es spricht dafür, dass die Ursache für diese Oszillationen im Katalysatorvolumen zu suchen ist.

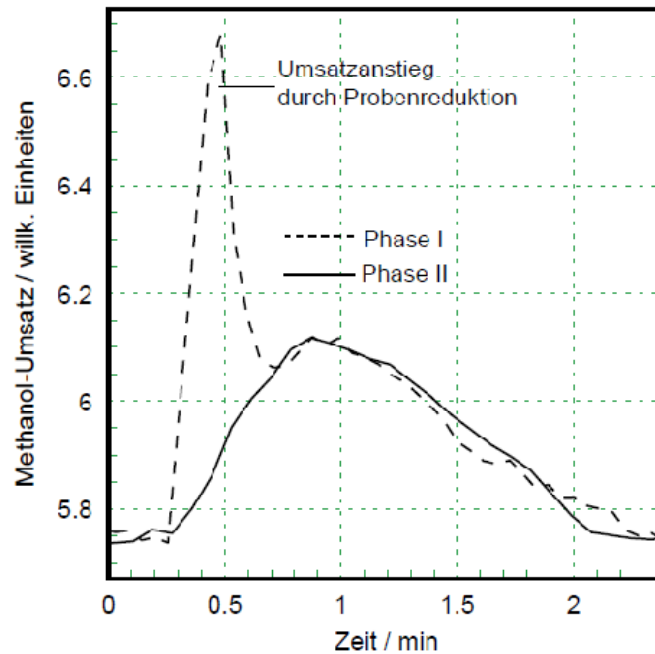


Abbildung 3.6-9: Umsatzverlauf von zwei Perioden aus Phase I und II übereinander geschoben [Bött2000].

Aus den bisher aufgeführten Messungen und einigen weiteren stellte Böttger vier mögliche Mechanismen zusammen, die im Folgenden genauer erläutert werden.

Modell für den thermischen Typ I-Mechanismus

Dieser Typ soll insbesondere für Oszillationen mit langen Perioden und großen Amplituden/Temperaturschwankungen gelten. Der Typ I-Mechanismus wird als thermischer Mechanismus hauptsächlich durch die Wechselwirkung der Totaloxidationsaktivität der Probe und der Proben temperatur gesteuert. Er kann durch Nichtlinearitäten der Reaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen, die sich aus der Arrhenius-Gleichung ergeben, erklärt werden. Es wird vorausgesetzt, dass sich die Geschwindigkeiten für die Oxidation und die Reduktion der Probe im Bereich der gewählten Parameter wenig unterscheiden. Als weitere Voraussetzung müssen für die Oxidation und Reduktion der Probe verschiedene Aktivierungsenergien (E_A) und präexponentielle Faktoren (A) vorliegen. Die tatsächlichen Werte sind experimentell schwer zu bestimmen und auch die Übertragung von Literaturdaten auf ein reales System wäre schwierig, da E_A/A für Festkörperreaktionen keine konstante Größe ist und von verschiedenen Parametern abhängt. In Abbildung 3.6-10 ist schematisch ein entsprechender Kurvenverlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten dargestellt. Da die genauen Arrhenius-Parameter nicht bekannt sind, können die Kurven auch tauschen, sodass zwei Teilmodelle beschrieben werden können.

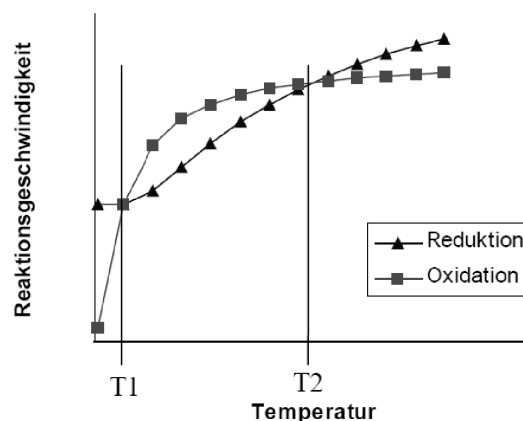


Abbildung 3.6-10: Schema für das Verhalten der Oxidations- und Reduktionsgeschwindigkeit bei einem konstanten Methanol-Sauerstoff-Verhältnis. Die Reduktion besitzt eine höhere Aktivierungsenergie/präexponentiellem Faktor als die Oxidation Teilmodell 1 (umgekehrte Bezeichnungen der beiden Kurven für Teilmodell 2) [Bött2000].

Teilmodell 1:

In dem hier dargestellten Verlauf wird angenommen, dass die reduzierte Oberfläche sehr aktiv gegenüber O_2 ist. Von T_1 aus kommend, wird die Probe bei Erreichen von T_2 reduziert. Die hohe Sauerstoffaktivität der Oberfläche sorgt für eine schnelle Reoxidation und führt zu einer wenig aktiven, oxidierten Oberfläche, sodass die Temperatur wieder unter T_2 fällt. Wird T_1 unterschritten, wird die Probe reduziert. Dadurch steigen die Sauerstoffaktivität und der Umsatz, wodurch die Probe gleich wieder in den Temperaturbereich zwischen T_1 und T_2 gelangt. Es wird davon ausgegangen, dass die Wärmeabfuhr geringer ist, als die entstehende Reaktionswärme, was zu einer weiter steigenden Temperatur führt, bis T_2 wieder erreicht ist.

Teilmodell 2:

Sind die Kurven vertauscht, ist die Reduktion im Bereich zwischen T_1 und T_2 höher. Die Reduktion von Cu_2O ist exotherm und führt zusammen mit der Reaktionswärme durch die Katalyse zu einem Temperaturanstieg bis T_2 . Dort wird die Probe durch Oxidation inaktiver, wodurch die Temperatur wieder in den Bereich zwischen T_1 und T_2 fällt. Hier wird die Probe durch Reduktion erneut aktiver, sodass die Temperatur wieder ansteigt.

Modell für den thermischen Typ II-Mechanismus

Dieser Typ könnte für Oszillationen mit kurzen Perioden (ca. 5 s - 1 min) bei hoher Probentemperatur und der Modulation der Oszillationen mit hoher Frequenz nach der Argon-Zugabe zutreffen. Entscheidend für das Auftreten dieses Mechanismus sind die absolute Temperatur der Probe und das Methanol-Sauerstoff-Verhältnis. Die dynamischen Elemente des Typ-II-Mechanismus sind die Temperatur, die Reduktion/Reoxidation der Probe und hauptsächlich die Totaloxidationsaktivität. Kern des Modells ist ein Wärmestau am Katalysator. Dieser Typ könnte eine andere Interpretation des Typ I / Teilmodell 1 sein und wurde bereits bei Werner et al. diskutiert.

Modell für den Typ III-Mechanismus (Volumenmodell)

Dieses Modell bezieht sich insbesondere auf Experimente, bei denen die Oszillationen des Methanolumsatzes hauptsächlich Ausdruck von Schwankungen der CO₂-Produktion bzw. der Totaloxidation von Methanol sind. Die Formaldehydproduktion verändert sich vergleichsweise wenig und die Perioden sind relativ lang.

In diesem Modell wird davon ausgegangen, dass aus dem Volumensauerstoff hauptsächlich die Totaloxidationsspezies gebildet wird. Diese Spezies wird bei der Totaloxidation verbraucht. Der Mechanismus wurde in vier Phasen unterteilt.

In Phase I ist der Volumensauerstoff aufgefüllt, infolge dessen steigt die Aktivität der Totaloxidation und damit der Umsatz an Methanol. In Phase II und III verarmt das Katalysatorvolumen an Sauerstoff und die Menge an Totaloxidationsspezies an der Oberfläche nimmt ab. Dadurch steigt der verfügbare Gasphasensauerstoff wieder an und ermöglicht in Phase IV das Auffüllen des Volumensauerstoffs aus dem in Phase I wieder die Totaloxidationsspezies gebildet wird. In diesem Mechanismus werden die katalytisch aktiven Spezies nie vollständig aufgebraucht. Sie werden immer weiter aus Gasphasen- und Volumensauerstoff nachproduziert.

Modell für den Typ IV-Mechanismus

Das Modell soll eine Erklärungsvariante für die Oszillationen sein, wie sie beim Typ II-Mechanismus beschrieben sind. In diesem Modell sind die Reduktion und die Reoxidation der Probenoberfläche sowie deren Rückkopplung auf die Kinetik der Reduktion und Oxidation des Katalysators wesentliche Bestandteile des Mechanismus. Es wird vereinfachend angenommen, dass die Probentemperatur und die Zusammensetzung der Gasphase konstant sind, wodurch die Zusammensetzung der Oberflächenphase als variable Größe übrig bleibt.

Eine Oszillationsperiode könnte folgendermaßen ablaufen: Ein Methanol-Sauerstoffgemisch wirkt bei der gegebenen Temperatur und dem Redoxpotential der Oxidoberfläche überwiegend reduzierend. Die Probe wird zum reinen Metall reduziert. Das führt dazu, dass im ersten Schritt der Reduktion kein Wasserstoff katalytisch abgespalten werden kann und somit die Reduktion gehemmt wird. In Folge dessen kann schnell eine neue Oxidschicht gebildet werden. Durch Teilreduktion des Oxides wird am Anfang der Reduktion eine katalytisch aktive Phase gebildet und Wasserstoff aus Methanol freigesetzt. Als Initiierungsschritt der Reduktion ist die teilweise thermodynamische Zersetzung des Oxides, zur Aktivierung des Katalysators, eine denkbare Variante. Die weitere Reduktion der Oxidschicht kann durch langsame Dissoziation des Methanols oder langsame Metallkeimbildung (nucleation model) oder durch eine anfänglich gebildete Metallschicht (shrinking core model) auf dem Oxid inhibiert sein. Diese Schicht würde den Zutritt der reduzierenden Wasserstoffspezies zur Metall-Oxid-Grenzfläche hemmen. Eine weitere Möglichkeit für die Inhibierung der Reduktion von Cu₂O ist die Bildung eines

Übergangszustandes bzw. Suboxides zwischen Cu_2O und Cu , der verhindert, dass Cu_2O sofort zu Cu umgesetzt wird. Hinweise dafür finden sich in der gegenüber CuO stark verzögerten Reduktionskinetik von Cu_2O (siehe Werner et al. [Wer1997]).

Die Periodendauer wird durch den relativ schnellen Auf- und Abbau einer dünnen Oxidschicht bestimmt. Sie ist kürzer als bei den Oszillationsvorgängen, bei denen die Volumendiffusion eine entscheidende Rolle spielt (Typ III-Mechanismus).

3.7 Fazit

Anhand der Ergebnisse aus der Literatur wird deutlich wie komplex das Thema der Katalyse von Oxidationen am Kupfer ist. Neben den klassischen Versuchsparametern wie Temperatur, (Partial-)Druck, Gasdurchflüsse und Gasphasenzusammensetzung spielen auch die Partikelgröße und das Kristallgefüge des Katalysators, Vorgeschichten (z. B. Aktivierung), Diffusionsprozesse, zeitliche Abfolgen und vieles mehr eine Rolle. Die Frage nach dem Einfluss der Katalysatorpräparation bei geträgerten Katalysatoren und des Trägermaterials wurde hier weitgehend vernachlässigt, da meist reines Kupfer oder die reinen Oxide eingesetzt wurden. Eine Katalysatorpräparation würde einen weiteren großen Parameterraum aufspannen.

Viele Effekte sind schwer auf eine eindeutige Ursache zurückzuführen, da sich mit dem Auftreten des Effektes meist mehrere Versuchsparameter gleichzeitig ändern (z. B. Temperatur und Gasphasenzusammensetzung). Die Analytik des Festkörpers gestaltet sich ebenfalls als sehr schwierig, da sich die Signale der einzelnen Kupferspezies oft nur wenig unterscheiden oder gar überlagern.

Es wurde gezeigt, dass die Katalysatoren sehr empfindlich auf kleinste Veränderungen der Versuchsbedingungen reagieren können. Dies macht ein Vergleich von Messungen, die unter UHV-Bedingungen entstanden sind, mit Messungen unter Normalbedingungen problematisch. Ex-situ-Methoden liefern u.U. ein anderes Bild vom Katalysator, weil viele metastabile Spezies nur unter Versuchsbedingungen existieren. Dies ist insbesondere in Bezug auf metastabile Suboxide, die in der Katalyse eine Rolle spielen können, von Bedeutung.

All dies macht eine experimentelle Untersuchung der Kupferkatalyse schwierig und zeitintensiv. Diese Arbeit soll dazu beitragen, dem Mosaik des Katalysemechanismus ein weiteres Steinchen hinzuzufügen und dem Verständnis des Mechanismus näher zu kommen.

4 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel soll ein Überblick über die verwendeten Versuchsanlagen, die Methoden, die Versuchsabläufe und die eingesetzten Katalysatoren gegeben werden. Zunächst werden die eingesetzten Katalysatoren erläutert. Anschließend wird auf die verwendeten Versuchsanlagen eingegangen. In einer Anlage mit Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse (TG/DTA) wurde der Katalysator auf eine Korrelation seines Oxidationszustandes mit dessen Aktivität untersucht. Die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren wurden in Millireaktoren erforscht. Der Begriff Millireaktor bezieht sich auf die Dimensionen des Reaktors (\varnothing 4 mm) und soll eine Abgrenzung zu den Mikroreaktoren aufzeigen. Um den Einfluss der wichtigsten Betriebsparameter zu ermitteln, wurden die Gasphasenzusammensetzung, Gasdurchflüsse, Katalysatormassen und Temperaturen variiert. Zusätzliche Informationen über das Katalysesystem konnten durch eine instationäre Betriebsweise erhalten werden. Weiter wurden im Rahmen der Arbeit ein neuer Katalysator-Teststand und ein Spritzenpumpensystem aufgebaut. Abschließend wird auf die Grundlagen der Auswertung eingegangen.

4.1 Untersuchte Katalysatorsysteme

Die einfachste Katalysatorformulierung ist ein Vollkatalysator. Dieser besteht nur aus der „aktiven“ Komponente und ist nicht geträgert. Der Vorteil dieses Vollkatalysators besteht darin, dass Nebenreaktionen am Trägermaterial oder Einflüsse des Trägermaterials auf den Katalysator ausgeschlossen werden können. Zudem sind Vollkatalysatoren meistens einfach herzustellen.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde reines elementares Kupfer als Katalysator eingesetzt. Ein Ziel war es sowohl für die TG/DTA-Apparatur als auch für den Millireaktor den gleichen Katalysatorformkörper zu verwenden. Als Katalysatorformkörper standen Kupferpulver (mesh 200, 99 %, Aldrich), Kupfergrieß (mesh 40, 99,5 %, Aldrich) und Kupferblech (0,1 mm Dicke, 99,8 %, Aldrich) zur Verfügung. Auf Grund der unterschiedlichen apparativen Bedingungen kann das Kupferpulver nicht im Millireaktor und das Blech nicht in der TG verwendet werden. Das Kupferpulver lässt sich wegen statischer Aufladungen nicht in definierter Verteilung und Menge in den Millireaktor einbringen. Zusätzlich neigt unverdünntes Kupferpulver zum Sintern, wodurch es zur Verstopfung des Reaktors und zur Kanalbildung in der Schüttung kommen kann. In der TG/DTA-Apparatur sollte für eine gute Messung der Proben temperatur ein guter Kontakt zwischen Probe und Probenträger bestehen. Eine entsprechende Anpassung an den Probenträger ist bei Blechen problematisch. Deshalb fiel die Wahl auf den Kupfergrieß. Die Versuche im Millireaktor konnten erst über ein Jahr nach den TG-Versuchen begonnen werden. Dort stellte sich heraus, dass auch die Schüttung aus Kupfergrieß den Reaktor durch Volumenzunahme und Sinterprozesse zunächst verschlossen hatte und dann

vom aufgestauten Gas Kanäle durch die Schüttung aufgerissen wurden. Deshalb wurde im Millireaktor auf Bleche gewechselt, während in der TG, auf Grund der Vergleichbarkeit mit bereits erstellten Messungen, weiter Kupfergrieß eingesetzt wurde. Das Kupferblech wurde vor der Verwendung von möglichen Walzrückständen wie z. B. Öl gereinigt und anschließend in 3,5 mm breite Streifen geschnitten. Der Walzprozess beeinflusst das Kristallgefüge im Kupferblech und macht dieses fühlbar härter. Um einen möglichen Einfluss des Walzprozesses auf das katalytische Verhalten zu minimieren und das Blech leichter bearbeitbar, d. h. weicher zu machen, wurden die Blechstreifen vier Stunden bei 400 °C unter Stickstoffatmosphäre getempert.

Im neuen Katalysatorteststand konnten Versuche über mehrere Wochen hinweg durchgeführt werden. Dabei machte sich die Wasserstoffkrankheit vor allem bei den Wasserstoffversuchen und bei den Ethanolversuchen mit Temperaturen von über 360 °C deutlich bemerkbar, die dazu führte, dass das Blech nach einigen Tagen sichtlich zu Pulver zerfiel. Hier wurde dann das Kupfer mit Quarzglasgranulat (0,3 - 0,5 mm Korngröße, Kindle) verdünnt und somit ein Verschluss des Reaktors verhindert. Dabei wurde sowohl Kupfergrieß als auch Kupferfolie (Dicke 0,01 mm, 99,8 %, Alfa Aesar) ausprobiert.



Abbildung 4.1-1: Fotos der verwendeten Katalysatoren (links: getemperte Kupferbleche, rechts: Kupfergrieß).

4.2 Thermogravimetrische Untersuchungen

4.2.1 TG/DTA-Apparatur

Unter den Oberbegriff „Thermische Analyse“ fällt eine Vielzahl von Messverfahren bei denen eine physikalische oder chemische Eigenschaft einer Substanz oder eines Substanzgemisches in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit gemessen wird. Hierbei wird die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen.

Die thermische Analyse findet in den Materialwissenschaften vielfache Anwendungen und wird eingesetzt, um Materialien zu charakterisieren. Die wichtigsten Methoden sind in Tabelle 4.2-1 aufgelistet.

Tabelle 4.2-1: Methoden der thermischen Analyse.

Methoden	Abkürzung	Mess-Signal
Thermogravimetrie (Thermogravimetrische Analyse)	TG (TGA)	Masse(änderung)
Differenz-Thermo-Analyse	DTA	Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz
Simultane Thermische Analyse (DTA + TG)	STA	Siehe DTA und TG
Differential Scanning Calorimetry	DSC	Wärmestromdifferenz zwischen Probe und Referenz

Bei der Differenz-Thermo-Analysen (DTA) wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probetemperatur und der Temperatur eines inerten Referenzmaterials aufgenommen. Die Temperaturdifferenz wird als Spannungsdifferenz zweier Thermoelemente in Abhängigkeit von der Zeit angezeigt. Die resultierende Messkurve erlaubt dann Aussagen über exo- bzw. endotherme Prozesse an oder in der Probe. Das Referenzmaterial sollte gegenüber der Umgebung chemisch inert und im Temperaturbereich der Messungen stabil sein. Als Referenzmaterial wurde $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendet, welches bis zu Temperaturen von 1200 °C eingesetzt werden kann.

Unter Simultaner Thermischer Analysen (STA) versteht man eine Kombination aus DTA und TG. Über diese Methode können Massenänderungen mit Temperatureffekten korreliert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die STA als Methode angewandt. Die Messungen wurden in einem „TG/DTA 220“-Gerät der Firma Seiko durchgeführt. Dem Gerät ist eine Gasversorgung mit einem Gassättigungssystem (Kapitel 4.2.2) für flüssige Edukte vorgelagert. Abbildung 4.2-1 zeigt schematisch den Aufbau der Versuchsanlage. In Kapitel 8.5.1 in Abbildung 8.5.1-1 ist eine detaillierte Übersicht der Gasversorgung zu sehen.

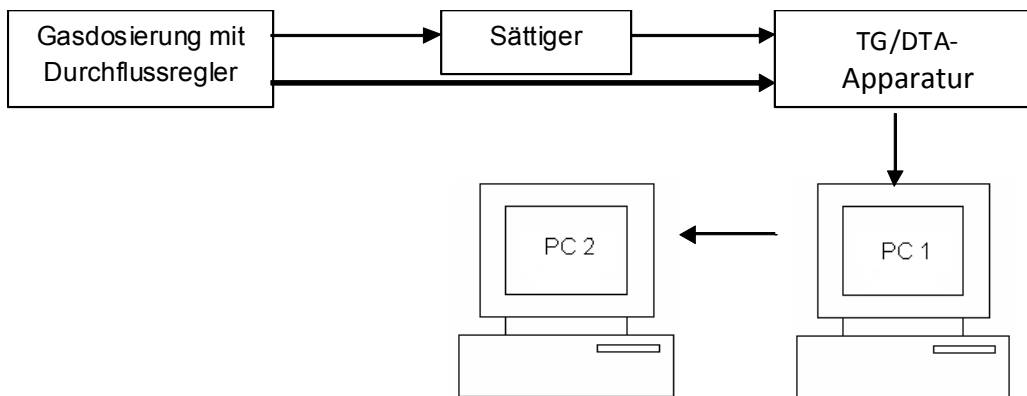


Abbildung 4.2-1: Schematische Darstellung der TG/DTA-Apparatur zur Durchführung transientscher Untersuchungen. PC 1 dient zur Steuerung der TG/DTA-Apparatur und PC 2 zur Auswertung der gemessenen Thermogramme.

Neben Gasen können auch verdampfte Flüssigkeiten als Reaktanten eingesetzt werden. Dazu wird ein Trägergasstrom in Sättiger geleitet, mit der Flüssigkomponente gesättigt und anschließend der Anlage über beheizte Leitungen zugeführt. Das zentrale Element der Anlage ist die Mikrowaage. Diese besteht aus einem beheizten Ofenraum und einem Raum für die Messelektronik. Die beiden Waagebalken ragen vom Messelektronikraum durch einen flexiblen Metallschlauch in den Ofen, wie in Abbildung 4.2-2 gezeigt wird. Der Ofen ist auf einem Schlitten angebracht und kann über die Waagebalken gefahren werden. Beide Räume sind bei geschlossenem Ofen von der Umgebung gasdicht abgeschirmt. Die Messelektronik muss vor hohen Temperaturen und den Reaktionsgasen geschützt werden. Dies erfolgt durch Spülen des Messelektronikraumes mit kaltem Inertgas, dessen Volumenstrom mehr als die Hälfte des Gesamtvolumenstromes beträgt. An der ofenseitigen Öffnung des Metallschlauchs wurde eine Blende aus Silikongummi angebracht, deren kleine Öffnung die Rückdiffusion der Reaktionsgase nochmals deutlich reduzierte. Die Reaktionsgase wurden über eine beheizte Ringleitung unmittelbar am Anfang des Ofens zudosiert. Um Kondensationen des Reaktionsgases zu vermeiden, wurde der kalte Gasstrom aus dem Messelektronikraum vorher mit einem heißen Inertgasstrom aufgeheizt.

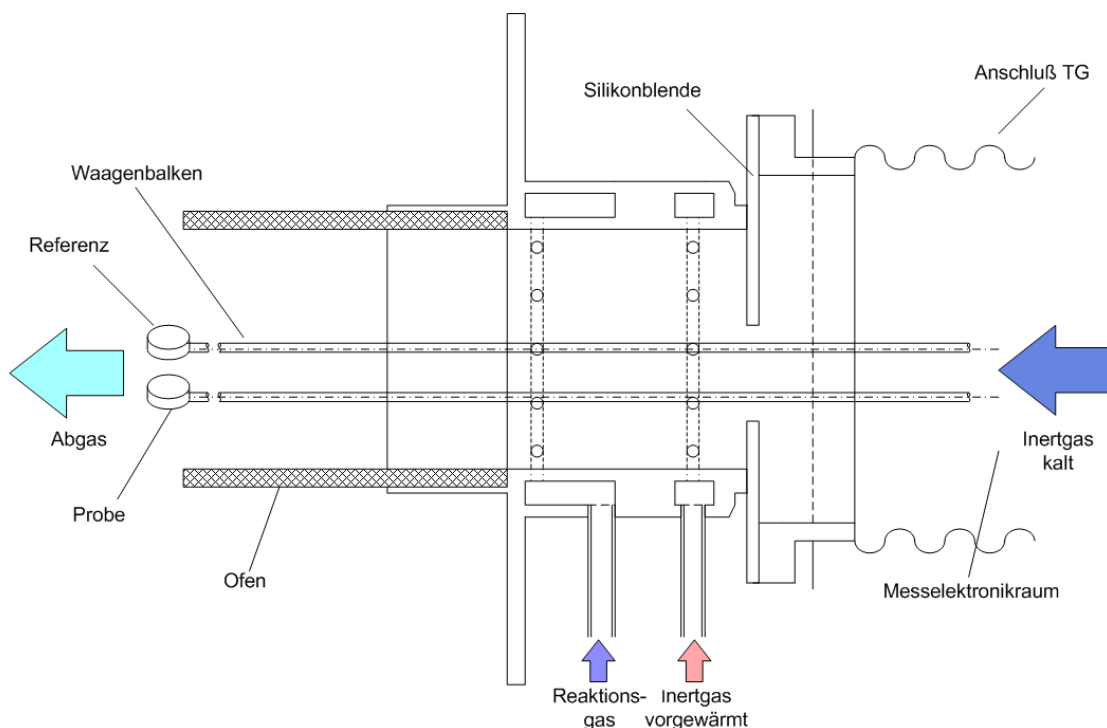


Abbildung 4.2-2: Schematischer Aufbau der Mikrowaage. Der Ofen befindet sich auf einem Schlitten der auf- und zugefahren werden kann. Die Waagebalken ragen aus dem Messelektronikraum in den Ofen hinein. Die Reaktionsgase wurden über eine beheizte Ringleitung zwischen der Silikonblende und dem Ofen eingeleitet.

4.2.2 Das Sättigungssystem zur Dosierung von Flüssigkeiten

Die Reaktionsgase stammten aus handelsüblichen Gasflaschen, während der Stickstoff aus der Kaltvergasung von flüssigem Stickstoff stammte. Die Gasströme wurden durch Massendurchflussregler der Firma Bronkhorst Hightec geregelt. Wasser und andere flüssige Komponenten konnten über Sättigungssysteme zudosiert werden. Insgesamt standen drei Sättigerpaare zur Verfügung, wobei pro Komponente ein zweistufiges Sättigungssystem benötigt wurde. Die Volumenanteile der flüssigen Komponente wurden über den Partialdruck als Funktion der Temperatur der zweiten Stufe festgelegt. Die Antoine-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Sättigungsdampfdruck für reine Stoffe. Das Prinzip des zweistufigen Sättigungssystems ist in Abbildung 4.2-3 dargestellt. Das trockene Inertgas durchströmt von unten die Glasfritte und die darüber stehende Flüssigkeit. Das Heiz- bzw. Kühlmedium wird durch den Innenmantel gefördert. Durch die höhere Sättigertemperatur im ersten Sättiger tritt in der zweiten Stufe eine partielle Kondensation ein, damit eine Einstellung des Gleichgewichtes weitgehend gewährleistet wird. Somit kann durch die Vorgabe eines bestimmten Volumenstromes an Inertgas und der Temperatur im zweiten Sättiger ein bestimmter Volumenanteil der verdampften flüssigen Substanz im Gasstrom eingestellt werden. Alle Leitungen durch die das gesättigte Gas strömt, sind zur Vermeidung von Kondensationen begleitbeheizt.

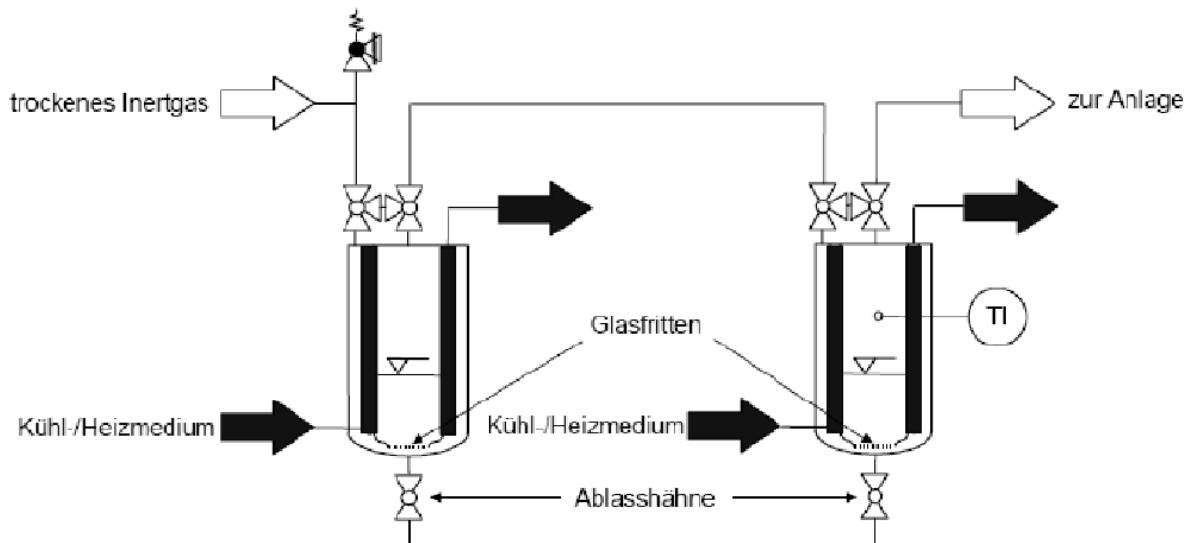


Abbildung 4.2-3: Zweistufiges Sättigungssystem.

Die Berechnungsgrundlage für die einzustellende Temperatur des Sättigers wird im Folgenden beschrieben:

Die Dosierung der Flüssigkomponente mit dem Volumenstrom \dot{V}_L in einen definierten Gesamtvolumenstrom \dot{V}_{ges} erfolgt indem ein Teilstrom \dot{V}_G durch den Sättiger geleitet und danach mit einem weiteren Gasstrom \dot{V}_R vereinigt wird.

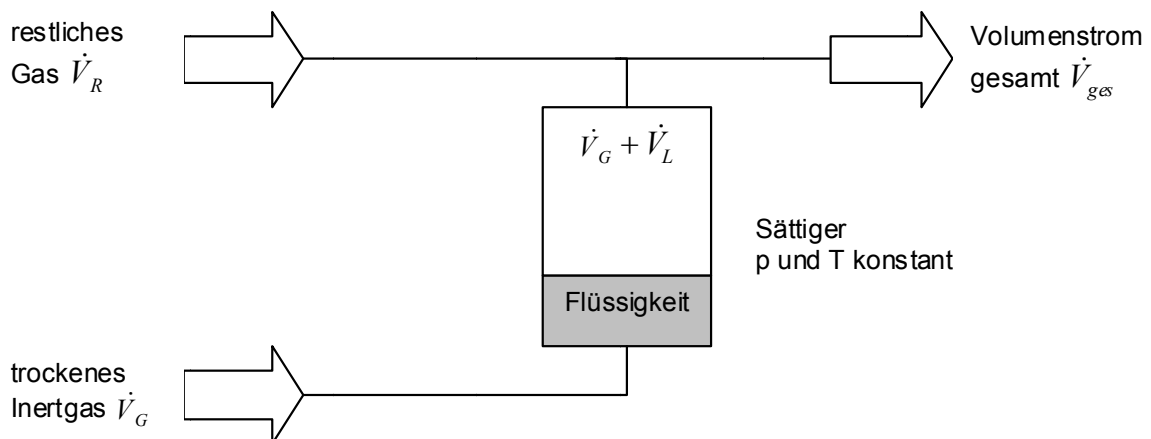


Abbildung 4.2-5: Schema der einzelnen Volumenströme zur Gasdosierung bei Verwendung der Sättiger.

Für die Gasströme \dot{V}_G und \dot{V}_R werden ideales Gasverhalten und eine vollständige Gleichgewichtseinstellung bei der Beladung Y_L von \dot{V}_G mit der Flüssigkomponente angenommen. Damit ergibt sich zunächst die Beladung als Funktion der Partialdrücke:

$$Y_L = \frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_G} = \frac{\dot{V}_L}{\dot{V}_G} = \frac{p_L}{p_G} \quad (\text{Glg. 4.2-1})$$

Bei kompletter Unlöslichkeit des Trägergases in der Flüssigkeit ist der Partialdruck der Flüssigkomponente p_L gleich ihrem Dampfdruck p_L^* und die Beladung lässt sich in Abhängigkeit vom Gesamtdruck schreiben:

$$Y_L = \frac{p_L^*}{p_G} = \frac{p_L^*}{p_{ges} - p_L^*} \quad (\text{Glg. 4.2-2})$$

Für den Volumenanteil der Flüssigkeit φ_L ergibt sich mit Gleichung (4.2-1):

$$\varphi_L = \frac{\dot{V}_L}{\dot{V}_{ges}} = \frac{\dot{V}_G \cdot Y_L}{\dot{V}_{ges}} \quad (\text{Glg. 4.2-3})$$

Damit errechnet sich der Inertgasstrom durch den Sättiger \dot{V}_G zu:

$$\dot{V}_G = \frac{\dot{V}_{ges} \cdot \varphi_L}{Y_L} \quad (\text{Glg. 4.2-4})$$

Der Volumenstrom an Restgas entspricht der Differenz aus Gesamtvolumenstrom und den beiden Teilströmen \dot{V}_G und \dot{V}_L :

$$\dot{V}_R = \dot{V}_{ges} - (\dot{V}_G + \dot{V}_L) \quad (\text{Glg. 4.2-5})$$

Nach Umformen lässt sich aus den Gleichungen (4.2-2), (4.2-4) und (4.2-5) der Volumenstrom \dot{V}_G errechnen. Durch Umstellen der Gleichung kann der Dampfdruck der Flüssigkomponente und damit die einzustellende Temperatur für den Sättiger in Abhängigkeit von den Volumenströmen erhalten werden:

$$\dot{V}_G = \dot{V}_{ges} \cdot \varphi_L \cdot \frac{p_{ges} - p_L^*}{p_L^*} \quad \Longleftrightarrow \quad p_L^* = \frac{p_{ges}}{\frac{\dot{V}_G}{\dot{V}_{ges} \cdot \varphi_L} + 1} \quad (\text{Glg. 4.2-6})$$

Die Dampfdrücke der verdampften Flüssigkeiten wurden aus der Literatur entnommen [Nis2005] oder mit Hilfe der Antoine-Gleichung berechnet [Nis2005]. Der Inertgasstrom \dot{V}_G ist in Abhängigkeit vom Sättigeraufbau und der zu verdampfenden Flüssigkeit begrenzt. Ein niedriger Gasstrom führt zu hohen Sättigertemperaturen (Kondensationsgefahr) und Instabilitäten (ein zu hoher Gasstrom neigt dazu, Flüssigkeitströpfchen mitzureißen).

4.3 Experimente im Strömungsrohr (Millireaktor)

Der sogenannte Millireaktor (bezugnehmend auf den Reaktordurchmesser) besteht aus einem beheizten Quarzglasrohr ($\varnothing_{\text{innen}} = 4 \text{ mm}$), in das der Katalysator eingebracht wird. Der Reaktionsgasstrom wird im Quarzglasrohr aufgeheizt und strömt dann durch den Katalysator. Der Vorteil des Millireaktors gegenüber der TG/DTA besteht darin, dass der Millireaktor ein durchströmtes System ist, d. h. die Gasphasen-bedingungen wie Verweilzeit, Konzentrationen und Katalysatorbelastungen sind deutlich besser zu bestimmen. Bei den Versuchen kamen zwei Anlagen zum Einsatz. Die erste Anlage (A1) konnte aus Sicherheitsgründen über Nacht nur eingeschränkt genutzt werden. Deshalb wurde eine zweite neue Anlage (A2) aufgebaut, die für den Dauerbetrieb ausgelegt ist. Weite Teile der Anlagen sind in der funktionellen Ausstattung ähnlich und werden daher nur einmal beschrieben. Die im Folgenden beschriebenen Anlagen eignen sich zur Durchführung unterschiedlicher transients Experimente. So sind ganze Versuchsabläufe mit verschiedenen Temperaturrampen und Konzentrationssprüngen über ein SCADA-Programm (Supervisory Control and Data Acquisition, Visual Designer (A1) bzw. Labview (A2)) programmierbar. Die Analyse der heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen erfolgt online über Massenspektrometer (A1: GAM 400, Inprocess; A2: Omnistar GSD301, Pfeiffer), die Datenerfassung und -verarbeitung erfolgt über einen PC. Neben Gasen können auch flüssige, über Sättigersysteme (Kapitel 4.2.2) verdampfte Substanzen als Reaktanten über beheizte Leitungen in den Reaktor gefördert werden. Der Aufbau der Anlagen lässt sich in unterschiedliche Einheiten gliedern, wie es in Abbildung 4.3-1 schematisch dargestellt wird. Die Fließbilder beider Anlagen befinden sich in den Abbildungen 8.5.1-2 (A1) und 4.3-4 (A2).

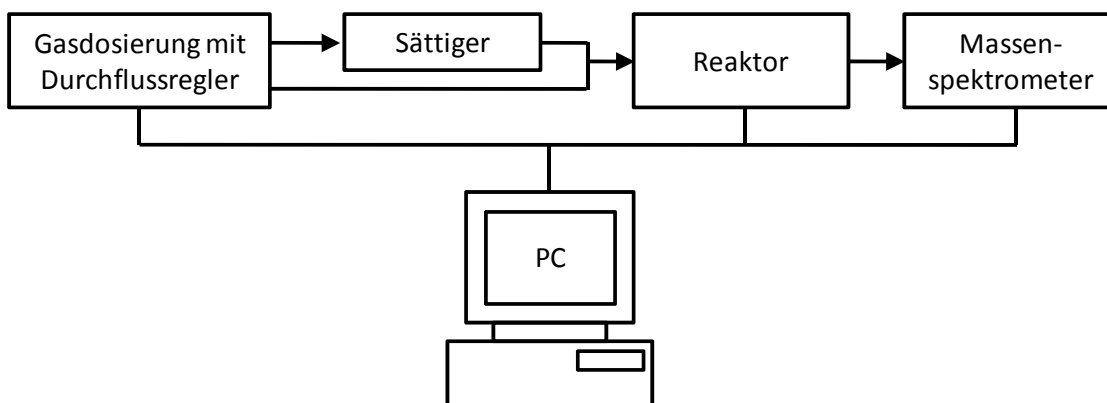


Abbildung 4.3-1: Schematische Darstellung der Millireaktor-Versuchsanlagen. Die Automatisierung und Messwert-erfassung erfolgen über Personalcomputer.

4.3.1 Reaktor und Analytik: Anlage 1

Der Reaktor besteht aus einem Quarzglas-U-Rohr mit 4 mm Innendurchmesser und 1 mm Wandstärke. Das Katalysator-Kupferblech wurde mit Quarzglaswolle im linken U-Rohr-Schenkel an einer definierten Position fixiert, sodass der rechte Schenkel als Vorheizstrecke diente. Die Übergänge zwischen Reaktor und den 1/8"-Edelstahlleitungen erfolgt über zwei Glas-Metall-Kupplungen der Firma Swagelok. Ein Thermoelement direkt oberhalb des Bleches ermöglicht die Bestimmung der Temperatur des Gastromes nach der Reaktion. Ein elektrisch beheizter Ofen regelt die Reaktortemperatur. Der Ofen besteht aus einem Aluminiumgehäuse, in dem sich eine Keramikhülse befindet, die mit einem Heizdraht umwickelt ist. Ein Ventilator im Inneren des Ofens erhöht die Luftzirkulation. Für die Versuche wurde im Bereich des Katalysators eine das Glasrohr umschließende Aluminiumhülse (Länge 3 cm, Wandstärke 2 mm) eingesetzt, welche den Temperaturgradienten über den Reaktor minimierte. Der Ofen kann bei Bedarf mit Wasser gekühlt werden. Abbildung 4.3-2 zeigt den Aufbau des Ofens, in den der Reaktor eingebettet ist.

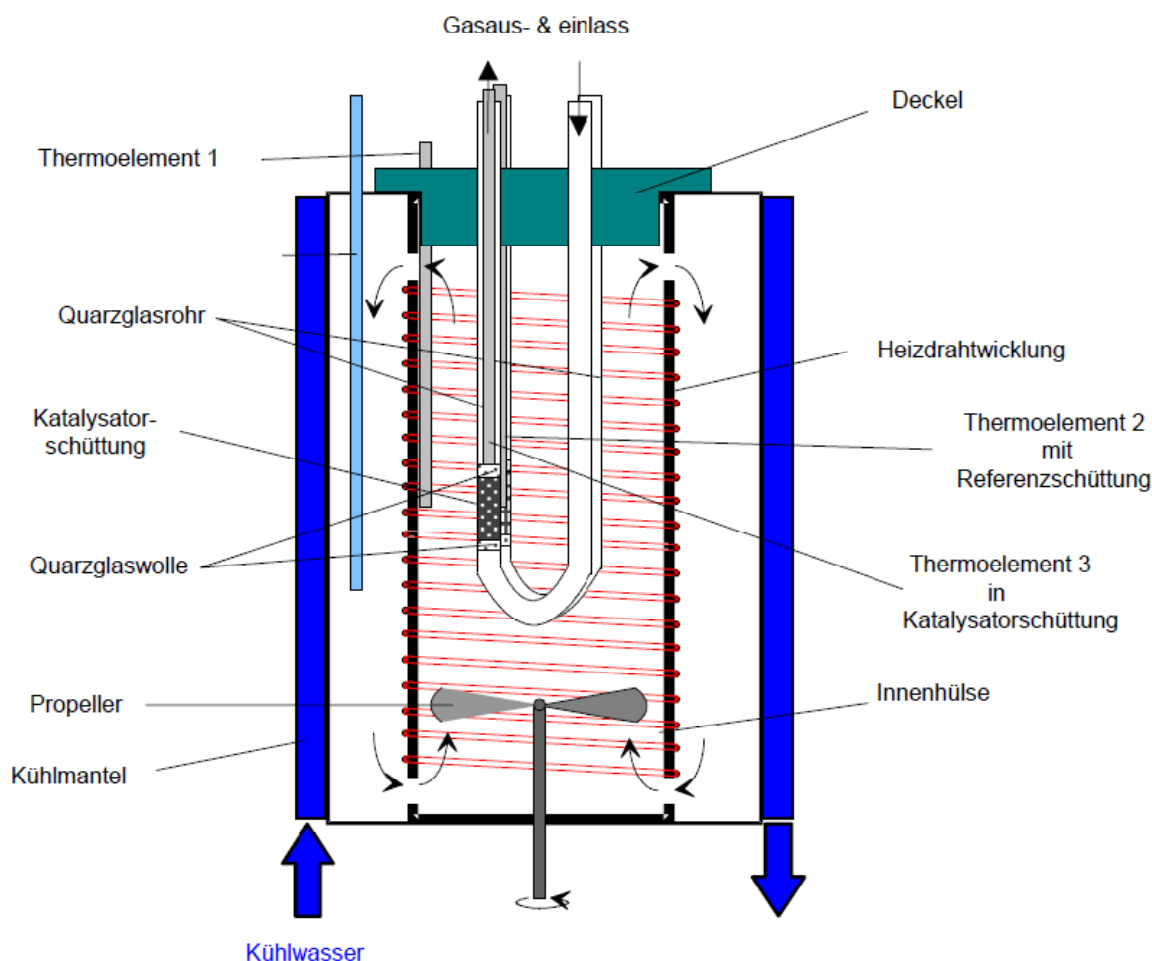


Abbildung 4.3-2: Darstellung des Ofenaufbaus mit Reaktor. Das U-förmige Reaktorrohr befindet sich in einem Umluftofen, der über die Außenwände mit Wasser abgekühlt werden kann.

Über einen A(nalog)D(igital)/DA-Wandler konnte die Anlage mit einem Steuerprogramm, basierend auf der Software Visual Designer 4.0[®], gesteuert und überwacht werden.

Die Analytik des Gasstromes erfolgte online mit einem **Q**uadrupol**m**assens**s**pektrometer (QMS) vom Typ GAM 400 der Firma „In Process Instruments“. In der Cross-Beam-Ionenquelle wurden Filamente aus yttriertem Iridium eingesetzt. Die ionisierten Teilchen wurden über einen Sekundärelektronen-Vervielfacher registriert. Ein zweiter PC war über eine serielle Schnittstelle (RS232) mit dem QMS verbunden und verarbeitete die Signale mit der Quadstar 32 bit[™]-Software.

4.3.2 Reaktor und Analytik: Anlage 2

In dieser Anlage wurde das gerade Quarzglasrohr ($\varnothing_{\text{innen}} = 4 \text{ mm}$, 1 mm Wandstärke) über einen Messingblock beheizt. Der Katalysator wurde mit Glaswolle fixiert und bei Bedarf mit Quarzglasgranulat (Korngröße 0,3 - 0,5 mm) verdünnt. Der Übergang zwischen Glasrohr und Metallleitung wurde mit Graphit abgedichtet. Die Proben­temperatur konnte über ein 0,5 mm dünnes Thermoelement (Typ K mit Inconel-Mantel) gemessen werden. Über einen Beckhoff-Buskoppler wurden die Temperaturen eingelesen und die Anlage mit einem Steuerprogramm (basierend auf Labview 8.2) gesteuert, geregelt und überwacht. Die Analytik des Gasstromes erfolgte online mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) vom Typ Omnistar GSD301 von Pfeiffer Vacuum. In der Cross-Beam-Ionenquelle wurden Filamente aus yttriertem Iridium eingesetzt. Die ionisierten Teilchen wurden bei den Wasserstoff-Messungen auf Grund der Langzeitstabilität über einen Faraday-Detektor und bei den Ethanol-Messung über einen Channeltron registriert. Der Channeltron ist im Vergleich zum Faraday-Detektor schneller, besitzt eine größere Verstärkung, ist aber im Signal weniger stabil. Die Signale wurden über eine serielle Schnittstelle (RS232) aus dem QMS ausgelesen und mit der Quadstar 32 bit[™]-Software verarbeitet und ausgewertet.

4.3.3 Produktidentifikation

Es wurden verschiedene Gasproben von der Partialoxidation von Ethanol und von Acetaldehyd zum einen durch Ausfrieren in einem Ethanol-N₂-Kältebad ($T < -70\text{ °C}$) und zum anderen durch Gaswäsche mit Wasser genommen. Die Reaktorgasproben wurden anschließend mit NMR, HPLC und MS untersucht und die Produkte identifiziert.

4.3.3.1 NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

Die Identifikation der Reaktionsprodukte erfolgte über ¹H- und ¹³C-NMR. Alle ¹H- und ¹³C-NMR Spektren wurden mit einem 500/126 MHz FID-Spektrometer Avance 500 der Firma Bruker aufgenommen. Zur Messung der Spektren wurde auskondensiertes Reaktorgas verwendet, da dieses relativ wenig Wasser enthielt. Da Wasser bereits als Produkt vorhanden war, wurde D₂O als Referenz für das Lock-Signal verwendet. Es wurden verschiedene Spektren, wie ¹H, ¹³C, DEPT (Distorsionless Enhancement by Polarisation Transfer), COSY (correlation spectroscopy), HSQC (heteronuclear single quantum coherence) und HMBC (heteronuclear multiple bond coherence) aufgenommen. Über das DEPT-Experiment kann bestimmt werden, ob ein Kohlenstoffatom eine gerade oder ungerade Anzahl an Wasserstoffatomen trägt. Bei Kohlenstoffatomen ohne Wasserstoff verschwindet das Signal im Vergleich zum ¹³C-Spektrum. Beim COSY-Experiment kann die Kopplung von Protonen über drei Bindungen, d. h. die Kopplung zu den Protonen am Nachbar-Kohlenstoffatom, festgestellt werden. Die Kopplung zwischen den Kohlenstoffatomen und den zugehörigen Wasserstoffatomen (Kopplung über eine Bindung) kann über ein HSQC-Experiment ermittelt werden. Beim HMBC-Experiment können prinzipiell alle Kopplungen der bereits aufgeführten Experimente aufgezeigt werden. Es sind Kopplungen benachbarter Kohlenstoffatome und deren zugehörigen Wasserstoffatomen direkt ersichtlich. Nachteilig bei diesem Experiment sind jedoch teilweise sehr kleine Signalhöhen, sodass einige Signale im Rauschen verschwinden. In Tabelle 4.3-1 werden die Ergebnisse der Spektrenauswertung aufgelistet. Die Kohlenstoffatome mit den zugehörigen ¹H- und ¹³C-Signale sind durchnummeriert. Bei den Korrelationen werden die Nummern der zugeordneten Signale aufgeführt.

Tabelle 4.3-1: NMR-Signale der Reaktorgasproben. S/D/Q = Singulett/Dublett/Quartett, u/g = un-/gerade.

Nr.	^1H δ/ppm	Multiplett + J/Hz	^{13}C / HSQC δ/ppm	D E P T	C O S Y	H M B C	Verbindung	Gruppe
1	1,19	D / 3,8	21,3	u	10	10	Acetaldehyd-Hydrat	CH_3
2	1,21	D / 5,3	22,8	u	11	11	Acetaldehyd-Hydrat	CH_3
3	1,96	S	20,1	u		13	Essigsäure	CH_3
4	2,11	D / 3,0	29,76	u	12	12	Acetaldehyd	CH_3
5	3,22	S	48,5	u			Methanol	CH_3
6	3,24	S	53,4	u		10	Acetaldehyd + MeOH	CH_3 (MeOH)
7	3,28	S	54,2	u		8	Formaldehyd + MeOH	CH_3 (MeOH)
8	4,60	S	89,1	g		7	Formaldehyd + MeOH	CH_2
	4,68	S	-	-	-	-	Wasser	H_2O
9	4,72	S	81,4	g		6	Formaldehyd-Hydrat	CH_2
10	4,75	Q / 3,8	95,16	u	1	1	Acetaldehyd-Hydrat	CH_2
11	5,11	Q / 5,3	87,8	u	2	2	Acetaldehyd-Hydrat	CH_2
12	9,55	Q / 3,0	206	u	4	4	Acetaldehyd	CH_2
13			177	-		3	Essigsäure	COO

Die von den Reaktoraussträgen gemessenen NMR-Signale wurden zur Identifikation der Produkte mit Daten aus Spektrenbibliotheken verglichen (siehe Tabelle 4.3-2). Die Spektrenbibliotheken stammten aus folgende Quellen: SDBS Onlinebibliothek [SDBS2006]. Weiter wurden die ^{13}C -Signale berechnet und Einzelsubstanzen vermessen.

Tabelle 4.3-2: NMR-Signale aus Literaturangaben, Berechnungen und Einzelsubstanzen.

Substanz	NMR Daten: ^1H und ^{13}C
Acetaldehyd Literatur [SDBS2006]	^1H (300 MHz, CDCl_3): δ = 2,20 (D, CH_3CHO), 9,79 (Q, CH_3CHO) ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): δ = 30,9 (CH_3CHO), 199,9 (CH_3CHO)
Berechnet	^{13}C (D_2O): δ = 27,4 (CH_3CHO), 205,8 (CH_3CHO)
Acetaldehyd-Hydrat Einzelsubstanz	^1H (500 MHz, H_2O): δ = 1,20 (D, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$), 5,13 (Q, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$), $J_{1,2}$ = 5,2 Hz
Berechnet	^{13}C (D_2O): δ = 24,0 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$), 89,9 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$)
Acetaldehyd-Methanol- Halbacetal, Berechnet	^{13}C (D_2O): δ = 23,5 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{-O-CH}_3$), 96,1 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{-O-CH}_3$), 52,8 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{-O-CH}_3$)
Essigsäure Literatur [SDBS2006]	^1H (90 MHz, CDCl_3): δ = 2,098 (S, CH_3COOH), 11,42 (S, CH_3COOH) ^{13}C (25 MHz, CDCl_3): δ = 20,8 (CH_3COOH), 178,1 (CH_3COOH)
Formaldehyd-Hydrat Lit. [Dan1976, Alb1986]	^1H (220 MHz, H_2O): δ = 4,68 (S, $\text{CH}_2(\text{OH})_2$) ^{13}C (23 MHz, H_2O): δ = 85
Berechnet	^{13}C (D_2O): δ = 82,4
Formaldehyd-Methanol- Halbacetal, Berechnet	^{13}C (D_2O): δ = 89,7 ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{-O-CH}_3$), 54,5 ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{-O-CH}_3$)
Methanol, ES Literatur [SDBS2006]	^1H (500 MHz, H_2O): δ = 3,18 (S, CH_3OH) ^1H (90 MHz, CDCl_3): δ = 3,42 (S, HCOOH)
Berechnet	^{13}C (D_2O): δ = 49,1

Durch die NMR-Analysen konnten Acetaldehyd, Methanol, Formaldehyd und Essigsäure als Produkte der Partialoxidation von Ethanol und Acetaldehyd identifiziert werden.

4.3.3.2 HPLC (High Performance Liquid Chromatography)

Die sauren und neutralen Verbindungen ließen sich mit einem gradientenfreien HPLC-System von Varian analysieren.

Analysenbedingungen des Varian HPLC-Systems:

- Eluent: 0,002 mol L⁻¹ Schwefelsäure
- Entgaser: Degasys, Firma Uniflows Co.
- Eluentenpumpe: Pro Star 210, Firma Varian
- Eluent Durchfluss: 0,5 ml min⁻¹
- Säule: ION-300 Kationen-Austauscher, Firma Interaction Chromatography, Inc.
- Säulentemperatur: 25 °C
- Autosampler: Marathon, Firma Spark
- Brechungsindex-Detektor: Pro Star 350, Firma Varian, auf 40 °C temperiert
- UV-Vis-Detektor: BT 8200, Firma Biotronik GmbH

Die Chromatogramme wurden mit der Software „Star Chromatography Workstation, Version 5.31“ der Firma Varian ausgewertet.

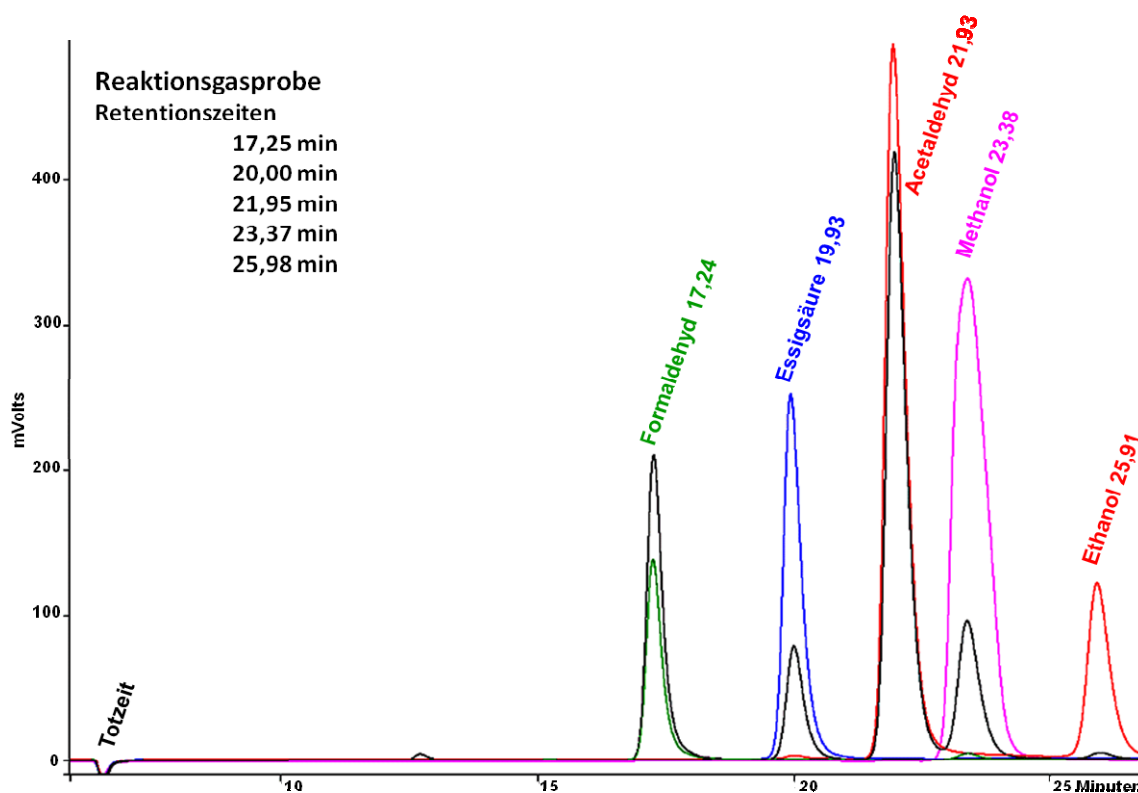


Abbildung 4.3-3: Chromatogramm einer Reaktorgasprobe (schwarz) im Vergleich zu Einzelsubstanzen (bunt).

Es wurden mit Wasser verdünnte auskondensierte Proben und Proben aus der Gaswäsche analysiert. Die Reaktionsgasproben wurden dann mit wässrigen Reinsubstanzen verglichen. Ein Probenvergleich ist in Abbildung 4.3-3 dargestellt. Wie bei der NMR-Analyse konnten in der HPLC ebenfalls Formaldehyd, Essigsäure, Acetaldehyd und Methanol als Produkte der Partialoxidation von Ethanol und Acetaldehyd ermittelt werden.

4.3.3.3 Massenspektrometer

Für die Online-Analytik wurden Massenspektrometer (MS) eingesetzt. In Tabelle 4.3-3 werden für die Edukte und Produkte die Massen aufgeführt, die für die Kalibrierung verwendet wurden.

Tabelle 4.3-3: Die für die Messungen verwendeten Massen.

Massen / u	2	4	18	28	29	30	31	32	40	43	44	45	46	60
H ₂	X													
He		X												
H ₂ O			X											
CO				X										
O ₂								X						
Argon									X					
CO ₂				X							X			
Formaldehyd				X	X	X								
Methanol				X	X	X	X	X						
Acetaldehyd				X	X	X				X	X			
Ethanol				X	X	X	X	X		X		X	X	
Essigsäure			X	X	X	X	X			X	X	X		X

Zusätzlich zu den durch NMR und HPLC identifizierten Produkten kommen noch die gasförmigen Edukte (O₂), Produkte (H₂, H₂O, CO, CO₂) und Inertgase (Ar, He). Argon wurde als Inertgas und die Masse 40 als interner Standard gewählt. Dem Argon sind 5 % (LL⁻¹) Helium beigemischt. Damit konnte bei den Messungen festgestellt werden, ob Konzentrationsschwankungen auf den Katalysator oder auf Störungen wie z. B. Druckschwankungen in der Anlage oder im MS zurückzuführen sind.

Jede Substanz besitzt ein charakteristisches Massenspektrum. Die Ionenströme auf den einzelnen Fragment-Massen sind proportional zur Konzentration der Substanz im Gas. Bei Substanzgemischen können mehrere Substanzen Fragmente auf derselben Masse haben, die sich dann zu einem Gesamtionenstrom addieren. Über eine Matrix aus Kalibrierfaktoren können die Konzentrationen der einzelnen Komponenten berechnet werden. Deshalb wird jede Komponente einzeln kalibriert.

In Tabelle 4.3-4 werden die Einstellungen für die Ionenquelle, das Stabsystem und die Detektoren aufgeführt.

Tabelle 4.3-4: Einstellungen für Ionenquelle, Stabsystem und Detektoren.

	GAM 400	Omnistar Faraday	Omnistar Channeltron
IS-Emission / mA	0,8	0,3	0,3
IonRef / V	90	150	150
Kathode / V	70	70	70
Focus / V	13	9	9
FieldAxis / V	9	5,75	5,75
Extraktion / V	180	30	30
Deflection / V	220	--	--
Polarität	--	normal	normal
Dwell-Time / s	0,1	0,5	0,2
Resolution	25	200(H ₂)/100	100(H ₂)/50
SEV od. Canneltron / V	1200	--	1030

4.3.4 Aufbau einer neuen Katalysator-Testanlage (Anlage 2)

Für die Untersuchung der Kupferkatalysatoren sind Versuchszeiten von mehreren Tagen notwendig. Die bereits vorhandene Millireaktoranlage (A1) konnte aus Sicherheitsgründen über Nacht nur eingeschränkt genutzt werden. Deshalb wurde ein neuer Katalysator-Teststand aufgebaut, der erweiterte Funktionalitäten aufweist. Mit den Erfahrungen aus dem Betrieb der bestehenden Anlage (A1), wurde das Anlagenkonzept überarbeitet, damit es folgende Anforderungen erfüllt:

1. Tag- und Nachtbetrieb, ermöglicht durch Automatisierung und den Einbau von autonomen Sicherheitsüberwachungssystemen.
2. Modularer Aufbau zum schnellen Austausch von Ofen oder Analytik.
3. Flexible Gasversorgung mit bis zu drei Reaktionsgasen, Sauerstoff, Inertgas und zwei Flüssigkomponenten (über Sättiger oder Spritzenpumpe).
4. Durchführung instationärer Versuche, d. h. temperatur- bzw. konzentrations-programmierte Experimente.
5. Schneller Austausch von Reaktionsgasen kurz vor dem Reaktor über ein 4-Wege-Ventil (Sprung- und Pulsversuche).
6. Automatisierung der Anlagensteuerung (über PC und Labview) mit Erstellung und Ausführung von Steuerungsprogrammen und Messwert-Protokollierung.

4.3.4.1 Die Anlagen-Module

Die Anlage ist in vier Module und eine Druckminderer-Wandstation aufgeteilt. Das Anlagenfließbild ist in Abbildung 4.3-4 zu sehen. Die einzelnen Module werden im Folgenden genauer vorgestellt:

1. Das Gasversorgungsmodul

Dieses Modul (Abb. 4.3-4, rot, blau, gelb) ist die Zentraleinheit der Anlage. Hier ist die Gasversorgung mit den MFCs und Ventilen untergebracht. Hier befinden sich auch die Stromversorgung und der A(nalog) D(igital)-DA-Wandler (Buskoppler von Beckhoff). Über den AD-DA-Wandler werden die Temperaturen eingelesen sowie die Magnetventile und die Heizleistungssteller angesteuert.

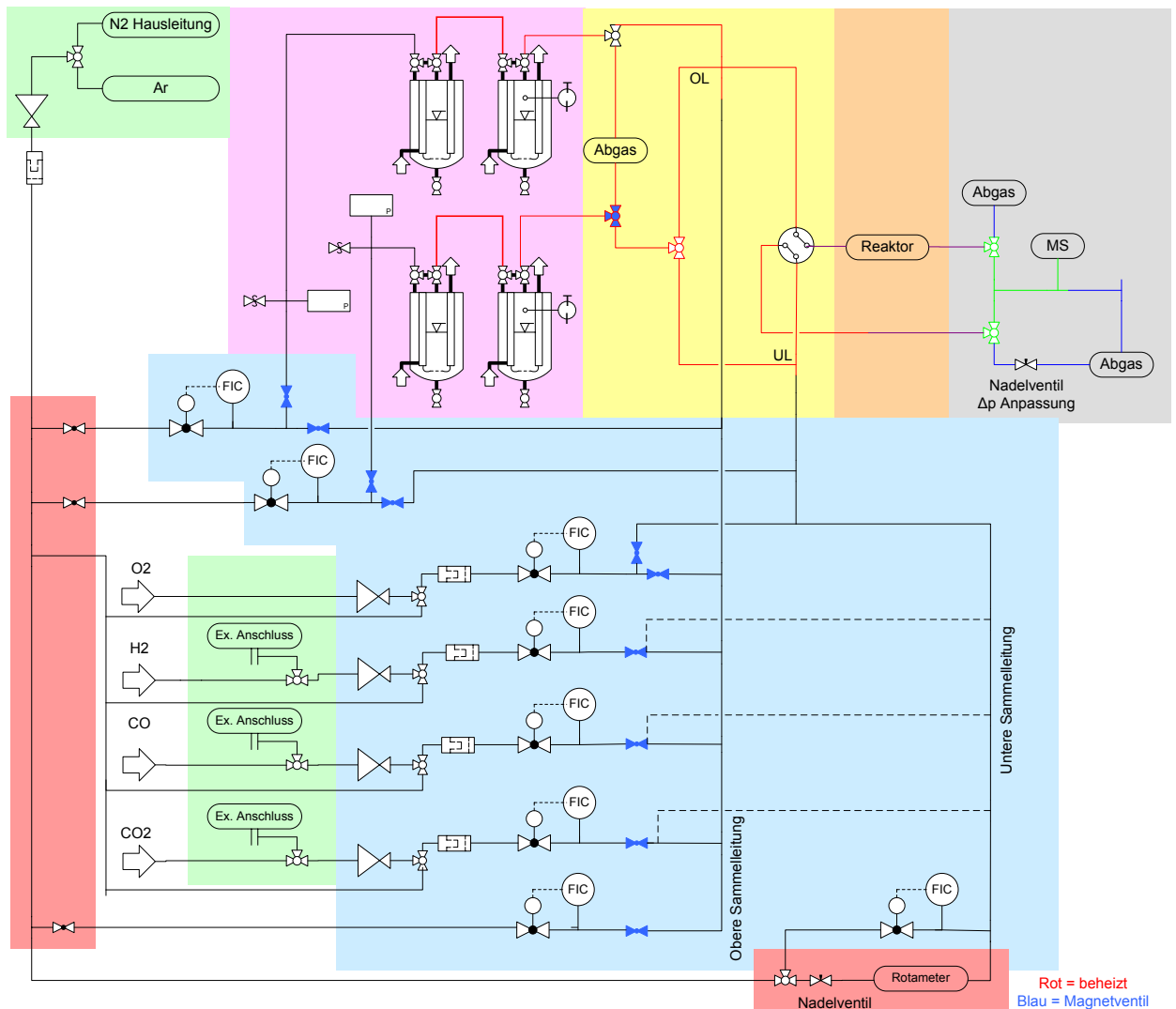


Abbildung 4.3-4: Fließbild der neuen Anlage). Die Anlage ist in verschiedene farblich markierte Bereiche unterteilt. Grün: Druckminderer-Wandstation; rot: Frontplatte mit Abstell- und Verteilungsventilen; blau: Gasversorgung, kalte Ebene; gelb: Gasversorgung, beheizte Ebene, rosa: Sättiger-Modul; orange: Ofen-Modul; grau Analytik-Modul. Die gepunkteten Linien stellen temporäre Leitungen dar zum Abgleichen von Druckdifferenzen. Drei MFCs können variabel an der unteren oder oberen Sammelleitung angeschlossen werden (gestrichelte Linie).

In der Schalttafel an der Modulfront (Abbildung. 4.3-4, rot) befinden sich Ventile zum Verteilen und Absperren der Gase. Die Gasversorgung ist aufgeteilt in eine untere kalte Ebene (Abbildung. 4.3-4, blau) und eine obere beheizte Ebene (Abbildung. 4.3-4, gelb). Es gibt zwei Gassammelleitungen über die unterschiedliche Gasmischungen in das Reaktormodul transportiert werden können. Auf der kalten Ebene sind die MFCs angeordnet. Die drei Reaktionsgase (Abbildung. 4.3-4, H₂, CO, CO₂) können flexibel auf die Sammelleitungen verteilt werden. Zusätzlich gibt es pro Sammelleitung einen Inertgas-MFC für jedes Sättigerpaar. Der Sauerstoff-MFC kann jeweils auf eine der beiden Sammelleitungen geschaltet werden. Direkt hinter den MFCs sind Magnetventile eingebaut, da die MFCs generell auch bei geschlossenem Ventil kleine Leckströme aufweisen. Die zwei Sammelleitungen führen von der kalten zur beheizten Ebene, wo sich die Gasströme der

kalten Zone mit den heißen Gasströmen der verdampften Flüssigkomponenten vermischen. Über ein beheiztes 4-Wege-Ventil können die Sammelleitungen gegeneinander ausgetauscht und so flexibel auf den Reaktor oder auf den Reaktor-Bypass geschaltet werden.

2. Das Sättiger-Modul

Hier können bis zu zwei Sättigerpaare (oder Spritzenpumpen) angeschlossen werden. Die Leitungen sind beheizt, sodass die Verdampfung von Hochsieder möglich ist. Es ist Platz für bis zu vier Thermostate oder zwei Thermostate und zwei Kryostate vorgesehen, die auch mit Kühlwasser versorgt werden können.

3. Das Ofen-Modul

Im Ofen-Modul ist der Reaktor mit dem Ofen eingebaut. Dieser kann mit Druckluft gekühlt werden. Bei den Versuchen für diese Arbeit wurde ein Quarzglasrohr als Reaktor eingesetzt, das sich in einem beheizten Messingblock befand (Abbildung 4.3-5). Für andere Ofenkonstruktionen kann das Modul schnell ausgetauscht werden.

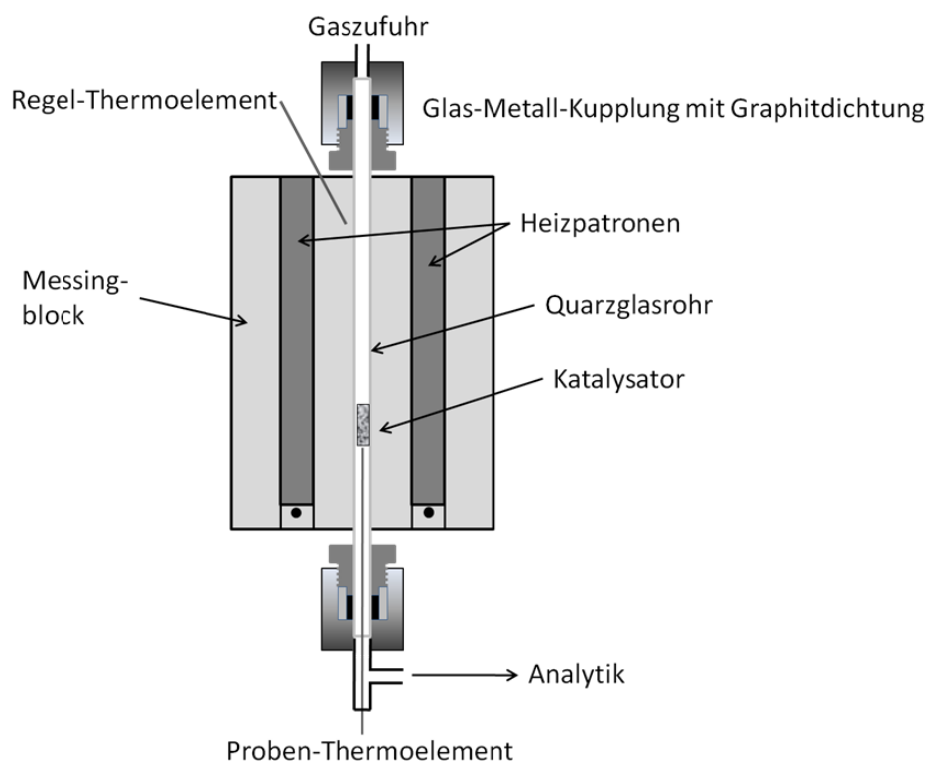


Abbildung 4.3-5: Aufbau des Ofens mit dem Quarzglasrohrreaktor.

4. Das Analytik-Modul

Das Analytik-Modul beherbergt die Gasanalytik wie z. B. ein Massenspektrometer. Weiter sind Ventile eingebaut, damit sowohl der Gasstrom vom Reaktor als auch vom Bypass untersucht werden kann.

4.3.4.2 Die Automatisierung

Um einen Tag- und Nachtbetrieb zu gewährleisten, musste die Anlage automatisiert werden. Die Aufgaben der Automatisierung bestehen in der Steuerung der Ventile und MFCs, der Regelung der Heizungen und der Darstellung und Aufzeichnung der Istwerte. Diese Aufgaben werden über die Mess-, Steuer- und Regelsoftware Labview 8.2[®] realisiert. Als A(nalog) D(igital)-DA-Wandler wurde ein Buskoppler mit Thermoelementeingangs- und Digitalausgangsklemmen von Beckhoff eingesetzt. Die Kommunikation mit dem Buskoppler erfolgt über das Programm Twincat IO[®]. Die Heizleistung wird über Zeitpulse an die Leistungssteller geregelt. Als Sicherheitsüberwachung wird ein regelmäßiger Puls an die Leistungssteller gesendet. Bleibt dieses Signal auf Grund von PC-Problemen aus, deaktivieren sich die Leistungssteller. Labview kommuniziert mit den MFCs über den DDE-Server FlowDDE[®] von Bronkhorst. Die Automatisierung ist schematisch in Abbildung 4.3-6 dargestellt. Das Labview-Anlagenprogramm wird Kapitel 8.5.2 beschrieben.

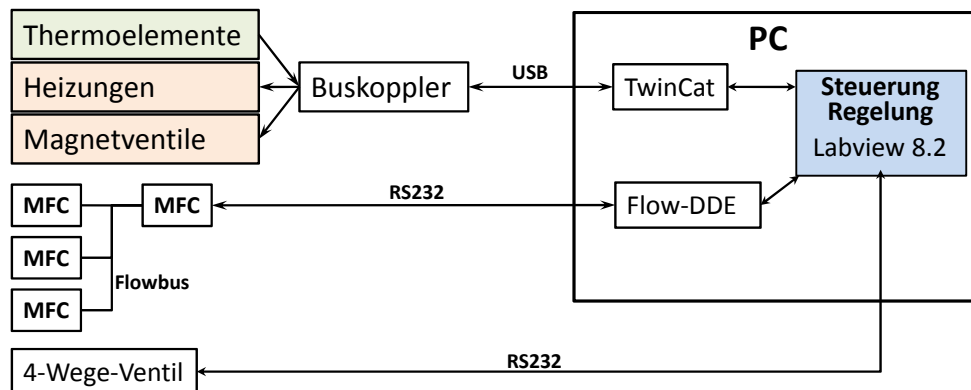


Abbildung 4.3-6: Schematische Darstellung der Anlagenautomatisierung. Der PC kommuniziert über verschiedene Schnittstellen mit den Geräten in der Anlage. Genauere Erläuterungen sind im Text zu finden.

Für die Langzeitversuche stellt die Stabilität des PC-Systems eine besondere Herausforderung dar. So muss die Automatisierung sehr sorgfältig und fehlerfrei programmiert werden. Auch die verwendeten Programme der Hardware-Hersteller müssen fehlerfrei arbeiten. Es mussten mehrere Wochen für Langzeit-Stabilitätstests aufgewendet und Strategien entwickelt werden, wie auf Fehler zu reagieren ist, ohne die Messung zu gefährden. Besonders der FlowDDE-Server von Bronkhorst wies Probleme mit der Stabilität auf.

4.3.5 Aufbau einer Spritzenpumpe

Die flüssigen Chemikalien, die für den Versuch verdampft werden müssen, können entweder über Sättiger dosiert oder mit Hilfe einer Pumpe in einen Verdampfer gefördert werden. Als Pumpe eignen sich pulsationsfreie Spritzenpumpen, die das gewünschte Flüssigkeitsvolumen über einen Kolben kontinuierlich verdrängen. Beide Systeme haben Vor- und Nachteile, die in Tabelle 4.3-5 aufgeführt werden.

Tabelle 4.3-5: Vor- und Nachteile von Sättigern und Spritzenpumpen.

Sättiger	Spritzenpumpe
Vorteile	
<ul style="list-style-type: none">- Relativ einfacher Aufbau- Großes Vorratsvolumen- Lange Betriebszeiten- Korrosionsbeständig	<ul style="list-style-type: none">- Über das verdrängte Volumen ist die dosierte Menge genau definiert- Dimere in der Gasphase sind kein Problem- Kleines Volumen (teure Chemikalien, kleiner Verbrauch bei der Kalibrierung)- Schneller Wechsel der Chemikalien bei der Kalibrierung- Nur konstante Temperaturen nötig
Nachteile	
<ul style="list-style-type: none">- Sehr genaue Temperierung und Gaszufuhr notwendig (teure Thermostate, Isolierung)- Große Mengen an Flüssigkeit nötig (hoher Verbrauch bei Kalibrierungen, besonders negativ bei teuren Chemikalien)- Aufwändiger Chemikalienwechsel (Ausbau und Reinigung nötig)- Großes Spülvolumen und lange Spülzeiten- Problematisch bei Dimeren in der Gasphase	<ul style="list-style-type: none">- Präzise Mechanik notwendig (teuer)- Hohe Dichtheit erforderlich- Luftblasen beim Befüllen stören- Relativ kurze Laufzeiten

Die Spritzenpumpen wurden vor allem für die Kalibrierung von Essigsäure, bei der in der Gasphase ein Gleichgewicht aus Monomeren und Dimeren vorliegt und auch für eine schnellere Kalibrierung anderer Stoffe aufgebaut.

Der zentrale Bestandteil der Spritzenpumpe (siehe Abbildung 4.3-7) ist ein Präzisionslinear-schlitten mit Spindelantrieb. Die Spindel wird über einen Schrittmotor definiert angetrieben. Auf dem Schlitten ist ein Kolben in Form eines langen Präzisionsmetallstabs montiert. Dieser Stab schiebt sich durch einen Dichtungshalter in ein Rohr, das mit Flüssigkeit gefüllt ist und verdrängt diese kontinuierlich. Die verdrängte Flüssigkeit wird durch eine Kapillarleitung in den

Verdampfer gedrückt. Dieser ist mit feinkörnigem Inertmaterial (z. B. Glassplitt) gefüllt, sodass sich die Flüssigkeit über Kapillarkräfte dort verteilt und pulsationsfrei in einem Trägergasstrom verdampft, siehe Abbildung 4.3-8. Für eine pulsationsfreie Verdampfung ist es wichtig, dass die Kapillare gekühlt wird, um Dampfblasen in der Kapillare zu verhindern.

Um Dampfblasen zu vermeiden und eine konstante Dichte zu gewährleisten, wird das Rohr über einen mit Wasser durchströmten Aluminium-Mantel temperiert. Das Rohr kann über zwei Ventile gefüllt und entleert werden. Der Vorratsbehälter kann zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit unter Schutzgas gesetzt werden.

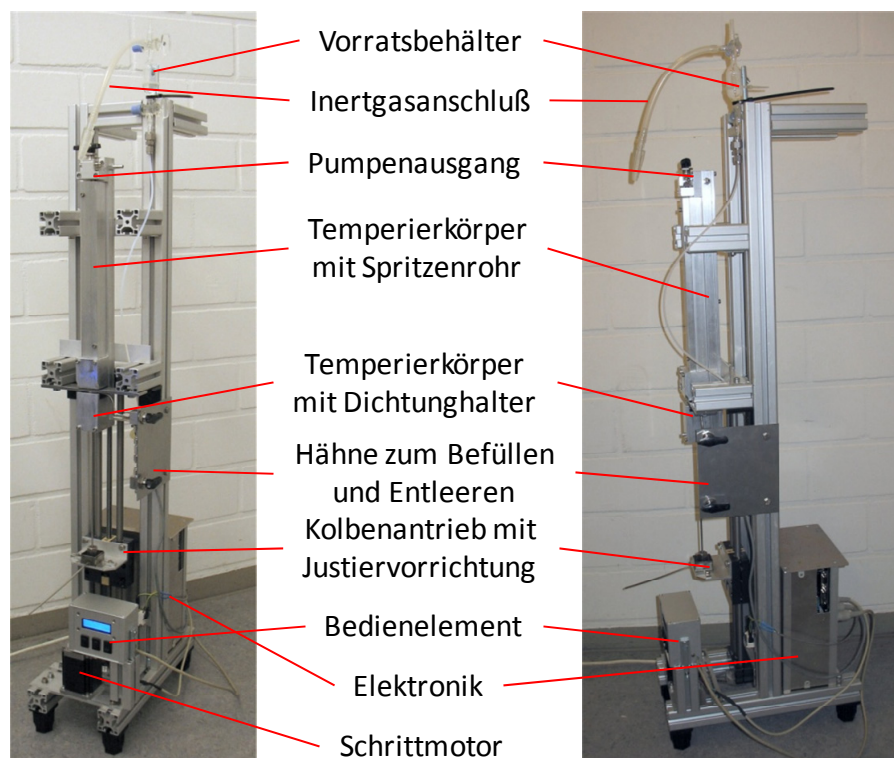


Abbildung 4.3-7: Aufbau der Spritzenpumpen. Die genaue Beschreibung ist im Text zu finden.

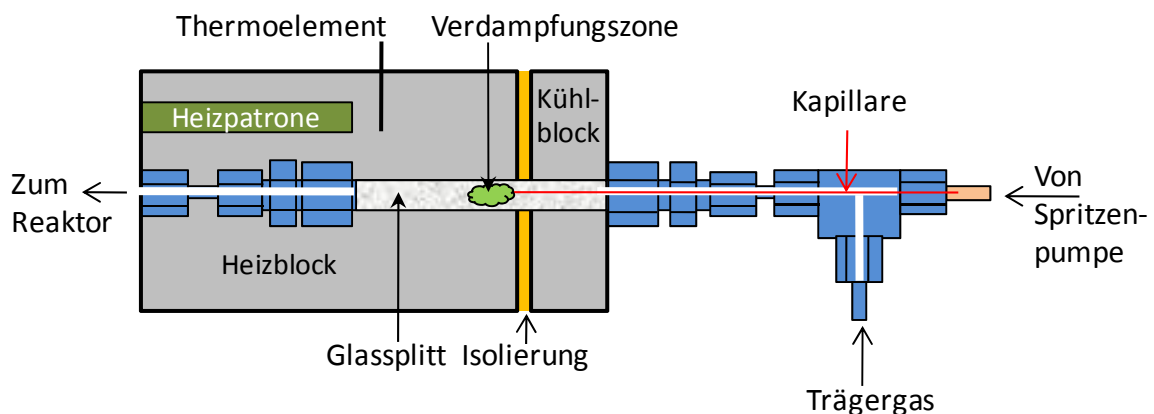


Abbildung 4.3-8: Aufbau des Verdampfers. Die Flüssigkeit wird von der Spritzenpumpe durch eine Kapillare in die beheizte Verdampfungszone gefördert, wo der Dampf von einem Trägergasstrom aufgenommen wird. Die Kapillare muss gekühlt werden, um ein vorzeitiges pulsierendes verdampfen der Flüssigkeit zu verhindern.

4.4 Versuchsplan - Ziele und Methoden

Die heterogene Katalyse von Partialoxidationen mit molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel am Kupfer ist ein sehr komplexes Forschungsgebiet. Daher war es ein Bestreben, die Anzahl der potentiellen Einflussfaktoren gering zu halten. Deshalb fiel die Wahl auf Vollkatalysatoren, bei denen die Anzahl der präparativen Parameter im Vergleich zu geträgerten Systemen auf ein Minimum reduziert ist. In dieser Arbeit wurden die klassischen Reaktionsparameter der Katalyse wie Temperatur, Gasphasenzusammensetzung, Katalysatormasse und Gasvolumenstrom variiert. Ein besonderes Augenmerk gilt dem Auffinden von Phänomenen wie Hysteresen und Oszillationen. Besonders bei den Hysteresen spielt die Vorgeschichte des Katalysators eine entscheidende Rolle. Dies bedeutet, dass in transienten Experimenten der Katalysator bei Abnahme eines Reaktionsparameters (hier der Sauerstoffvolumenanteil) eine andere Aktivität/Selektivität ausweist, als bei Zunahme des Reaktionsparameters.

In den folgenden Ausführungen werden die untersuchten Reaktionsparameter und die geplanten Reaktionsführungen vorgestellt. Eine Übersicht über den Versuchsplan ist in Tabelle 4.4-1 aufgelistet.

Tabelle 4.4-1: Übersicht über den Versuchsplan.

Reaktionssystem	Anlage	Variierter Reaktionsparameter
Kupfer/Sauerstoff	TG/DTA	Temperaturrampe
Kupferoxid/Wasserstoff	TG/DTA	Temperaturrampe
	TG/DTA	Temperaturvariation isotherm
Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff	TG/DTA	Temperaturvariation isotherm
	TG/DTA	Volumenanteil Wasserstoff
	TG/DTA	Volumenanteil Sauerstoff transient
	TG/DTA	Zugabe von Wasser
	Millireaktor A1	SSITKA
	Millireaktor A2	Katalysatorformulierung
Kupfer/Sauerstoff/Ethanol	TG/DTA	Optimierung der Katalysator-Aktivierung (Untersuchung verschiedener Methoden)
	Millireaktor A1	Temperaturvariation isotherm
	Millireaktor A1	Volumenanteil Ethanol
	Millireaktor A1	Volumenanteil Sauerstoff transient
	Millireaktor A1	Katalysatormasse
	Millireaktor A1	Gasvolumenstrom
	Millireaktor A2	Katalysatorformulierung
Kupfer/Sauerstoff/Acetaldehyd	Millireaktor A1	Volumenanteil Sauerstoff transient
	Millireaktor A1	Zugabe von Ethanol

Temperatur

Für die Redox-Katalyse ist es im Allgemeinen wichtig, dass ein Katalysator relativ leicht zwischen unterschiedlichen Oxidationsstufen wechseln kann. Für diese Eigenschaft sind besonders Bereiche interessant, in denen ein Phasenwechsel erfolgt, an dem Katalysatorspezies beteiligt sind. Für ein Katalysatorsystem unter Beteiligung von Kupfer und Sauerstoff hebt sich der Temperaturbereich um 380 °C hervor, da dort ein Phasenwechsel der thermodynamisch stabilen Kupferoxide Cu_2O und CuO stattfindet (siehe Abbildung 3.1-4). Unter Reaktionsbedingungen liegt der Katalysator teilweise oxidiert vor. Über die Temperatur kann möglicherweise Einfluss auf die Phasenzusammensetzung der Oxide auf dem Katalysator genommen werden und somit vermutlich die Reaktion gesteuert werden. Eine Temperaturvariation im Bereich um 380 °C ist daher von hohem Interesse.

Reduktionsmittel

Bei der Auswahl der Modell-Reduktionsmittel wurde angenommen, dass deren Relevanz für das Auftreten von Hysteresen oder Oszillationen von untergeordneter Bedeutung ist. D. h. die Phänomene sind in den Eigenschaften des Kupfers verwurzelt und das Reduktionsmittel hat nur einen Einfluss auf die Reaktionsbedingungen, bei denen die Phänomene auftreten können. Zwei Punkte sind für die Auswahl wichtig: Zum Einen neues Wissen zu generieren bzw. zu überprüfen, ob vorhandenes Wissen auf andere Systeme übertragbar ist (z. B. von Methanol auf Ethanol) und zum Anderen die Eignung der Reduktionsmittel in Hinblick auf deren Einsatz für die zur Verfügung stehenden Versuchsanlagen und Analytik (z. B. Taupunkte, Kalibrierung, Sicherheit).

Die eingesetzten Modell-Reduktionsmittel sollten nachstehender Reihe von einfach zu komplex folgen:



Wasserstoff hat den Vorteil, dass er unter Versuchsbedingungen gasförmig und daher einfach zu dosieren ist. Zudem sind Nebenreaktionen nicht möglich, was für den Einsatz in der TG von Vorteil war, da dort keine Gasanalytik zur Verfügung stand. Auch ein Verkoken des Katalysators konnte ausgeschlossen werden.

Methanol wurde bereits vielfach untersucht, sodass schon etliche Erkenntnisse über dessen Reaktion am Kupfer aus der Literatur (siehe Kapitel 3.6) bekannt sind.

Ethanol ist ein C_2 -Körper und ermöglicht andere Reaktionen und Produkte als Methanol. Am Ethanol sollte der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf Selektivität und Ausbeute in

Bezug auf Acetaldehyd sowie auf den Ethanol-Umsatz erforscht werden. Um hier aussagekräftige Werte zu erhalten, wurden die Messungen in einem Millireaktor mit durchströmtem Katalysator durchgeführt. Für die Online-Gasanalytik standen Massenspektrometer zur Verfügung. Ethanol und dessen mögliche Produkte waren in Bezug auf ihre Handhabung und Analytik relativ unproblematisch.

Die Kupfer/Sauerstoff- und Kupferoxid/Wasserstoff-Systeme

Die ersten beiden Systeme (Kupfer/Sauerstoff und Kupferoxid/Wasserstoff) dienten als Vorversuche, um einen Eindruck vom Oxidations- bzw. Reduktionsverhalten der stabilen Kupfer/Sauerstoff-Spezies unter den gegebenen apparativen Bedingungen zu gewinnen. Fungiert der Katalysator als Zwischenspeicher für Sauerstoff, so ist es zweckmäßig, das Oxidationsverhalten des Kupfers und das Reduktionsverhalten der stabilen Kupferoxide Cu_2O und CuO zu untersuchen, wobei die Temperaturabhängigkeit als wichtigstes Merkmal heraussteicht. Aus dem Oxidations- und Reduktionsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur können möglicherweise erste Hinweise auf Mechanismen in der Katalyse zusammengetragen werden.

Aktivieren und Einfahren der Katalysatoren

Einen Schritt weiter gingen Vorversuche unter reaktiven Bedingungen mit Wasserstoff und Sauerstoff. Hierbei sollten vor allem Informationen in Bezug auf Blindreaktionen und das Aktivierungsverhalten des Katalysators in Abhängigkeit verschiedener Reaktionsparameter wie Temperatur und Gasphasenzusammensetzung gesammelt werden.

Die Vorversuche haben gezeigt, dass der Katalysator sich erst nach einiger Zeit aktiviert (siehe Kapitel 5.3.1). Es wurde daher in einer Optimierung nach Methoden gesucht, die das Aktivieren und Einfahren unter Berücksichtigung des experimentellen Aufwandes beschleunigen. Dabei sollte der Katalysator unter „Stress“ in Form von abwechselnden Oxidations-, Reaktions- und Reduktionsphasen gesetzt werden. Die Optimierungsversuche wurden unter Verwendung von Ethanol durchgeführt und dienten der Vorbereitung der Experimente im Millireaktor.

Transiente Kinetik-Experimente

Die transiente Kinetik-Experimente bestanden aus zwei Abschnitten. Nach dem Einbau eines frischen Katalysators und nach jedem Temperaturwechsel wurde der Katalysator aktiviert bzw. eingefahren. Danach folgten die CP-Versuche. Das Hauptziel war dabei das Auffinden von Hysteresen bezüglich der Aktivität (oder Selektivität) in Abhängigkeit vom Sauerstoffvolumenanteil. Dabei spielte die Vorgeschichte des Katalysators eine entscheidende Rolle. Die beiden Extreme waren der reduzierte und der oxidierte Katalysator, wobei ersterer relativ einfach unter Reaktionsbedingungen durch Verminderung des Sauerstoffangebotes erreicht werden konnte. Der hochoxidierte Zustand konnte unter Reaktionsbedingungen möglicherweise nicht erreicht werden, weil man den Sauerstoffgehalt bis in den Explosionsbereich hätte erhöhen müssen. Deshalb wurde der Katalysator zuerst oxidiert und dann wurde das Reaktionsgas auf den Katalysator geleitet. Um die Hysterese „aufzuspüren“ wurde nun bei konstanter Reduktionsmittelkonzentration der Sauerstoffvolumenanteil stufenweise bis auf Null abgesenkt und dann wieder stufenweise erhöht, wie es Abbildung 4.4-1 zeigt. Abschließend wurde der Katalysator für das nächste CP-Experiment reduziert.

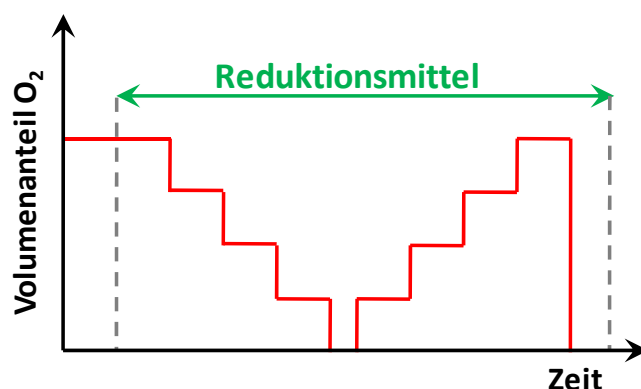


Abbildung 4.4-1: Schematische Darstellung der CP-Experimente. Nach einer anfänglichen Oxidationsphase wird das Reduktionsmittel hinzu geschaltet. Während das Reduktionsmittel konstant bleibt, wird der Sauerstoff stufenweise erniedrigt und dann wieder erhöht.

Der Volumenanteil des Reduktionsmittels bzw. das Verhältnis Sauerstoff/Reduktionsmittel ist ebenfalls ein wichtiger Reaktionsparameter, sodass die CP-Versuche mit unterschiedlichen Volumenanteilen des Reduktionsmittels gefahren wurden.

Die restlichen untersuchten Reaktionsparameter wurden unter Berücksichtigung der apparativen Bedingungen und der wissenschaftlichen Ziele der Versuche ausgewählt.

Experimente in der TG/DTA

In der Katalysatorforschung gehört der Gasfluss zu den wichtigsten Reaktionsparametern, da durch ihn in der Regel die hydrodynamische Grenzschicht zwischen Katalysatoroberfläche und Gasvolumen und somit auch der Stofftransport beeinflusst werden. Hierbei spielt aber auch der experimentelle Aufbau eine große Rolle. Wie bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben, besteht das Wägesystem aus zwei Balken, an deren ofenseitiges Ende die Probentöpfchen positioniert werden. Die Probe liegt als Schüttung in einem Aluminiumtöpfchen von 5 mm Durchmesser und 4 mm Höhe, wie es in Abbildung 4.4-2 schematisch gezeigt wird. Das Töpfchen wird nur langsam überströmt, wodurch sich im Töpfchen ein stehendes Gasvolumen bildet, sodass der Stofftransport zum Katalysator vermutlich hauptsächlich durch die Diffusion bestimmt wird. Als Konsequenz daraus müsste der Gasstrom deutlich erhöht werden, damit das Gas im Töpfchen besser ausgetauscht wird.

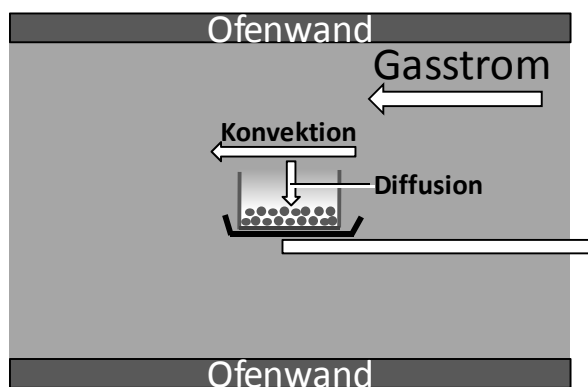


Abbildung 4.4-2: Schematische Darstellung des Probetöpfchens in der TG/DTA.

Dieses System reagiert aber empfindlich auf Turbulenzen, die durch zu hohe Gasströme verursacht werden und somit die Messungen stören. Deshalb war die gewählte Strömungsgeschwindigkeit im Ofen mit etwa $3\text{--}9\text{ mm s}^{-1}$ gering und eine Durchflussvariation würde dementsprechend wenig Wirkung zeigen. Eine Durchflussvariation wurde deshalb nicht durchgeführt.

Als weiterer Reaktionsparameter wurde im Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff-System die Zugabe von Wasser in der Gasphase untersucht. Während der Reaktion wird eine deutliche Menge an Wasser produziert. Wasser kann die katalytische Reaktion am Kupfer beeinflussen, indem es die Katalysatoroberfläche belegt oder sogar mit den Katalysatorspezies reagiert. In der TG/DTA konnte nicht nur die Aktivität des Katalysators beobachtet werden, sondern auch, ob sich die Oxidmasse des Katalysators änderte.

Experimente im Millireaktor

Im Millireaktor konnten neben der Temperaturvariation und einer Variation des Volumenanteils des Reduktionsmittels noch weitere Reaktionsparameter (wie z. B. Katalysatormasse, Volumenstrom, anderes Reduktionsmittel) untersucht werden. Da der Millireaktor ein durchströmtes System ist, waren eine Variation der Katalysatormasse und des Gasvolumenstromes bei konstanter Temperatur sinnvoll. Damit konnten unterschiedliche Umsätze erreicht werden, sodass eine Korrelation von Umsatz/Selektivität bzw. von Umsatz/Ausbeute aufgestellt werden konnte. Über ein konstantes Verhältnis von Katalysatormasse zum Volumenstrom konnten unterschiedliche Strömungsverhältnisse bei konstanter Katalysatorbelastung realisiert und somit eine mögliche Stofftransporthemmung ermittelt werden. Beim Einsatz von Ethanol als Reduktionsmittel sollte als gewünschtes Produkt Acetaldehyd entstehen. Aus thermodynamischer Sicht ist bei der Oxidation von Ethanol aber nicht der Acetaldehyd das stabile Produkt sondern eher Essigsäure oder als finales Produkt CO_2 . Daher sollte auch die Abreaktion des Acetaldehyds untersucht werden, um aufzuklären, welche Abbauprodukte entstehen und ob Acetaldehyd und Ethanol am Katalysator konkurrieren.

In den folgenden Kapiteln werden die Versuchsabläufe im Detail beschrieben.

4.4.1 Die Kupfer/Sauerstoff- und Kupferoxid/Sauerstoff-Systeme

In der TG/DTA-Anlage wurden als Vorversuche die Oxidation von Cu-Pulver und die Reduktion von CuO und wasserfreiem Cu₂O in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

Für die Untersuchung der Oxidation von Kupfer wurden 5 mg Kupferpulver (mesh 200) unter 10 % (L L⁻¹) Sauerstoff mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ aufgeheizt.

Um das Reduktionsverhalten zu untersuchen, wurden je 10 mg der Oxide CuO (99,995 %, Aldrich) und Cu₂O (99,99 %, wasserfrei, Aldrich) mit 4 % (L L⁻¹) Wasserstoff reduziert. Zunächst erfolgten die Reduktionen mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹. Anschließend wurden noch isotherme Reduktionen bei 300, 315, 335 und 400 °C für CuO und bei 345, 360, 370 und 380 °C für Cu₂O durchgeführt.

4.4.2 Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff

Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff wurde sowohl in der TG/DTA-Apparatur als auch im Millireaktor untersucht. Wasserstoff hat den Vorteil, dass keine Nebenreaktionen und Verkokungen auftreten. Bei Wasserstoff muss aber auf die Explosionsgrenzen geachtet werden. Aus Sicherheitsgründen wurde die maximale Konzentration von Wasserstoff und von Sauerstoff auf 5 % (L L⁻¹) beschränkt. In der TG-DTA-Anlage wurde nach einer Korrelation der Aktivität mit dem Oxidationsgrad des Katalysators gesucht. Die variierten Versuchsparameter waren die Temperatur und das Sauerstoff-Reduktionsmittel-Verhältnis. Des Weiteren wurde der Einfluss von Wasser im Eduktgas auf die Reaktion untersucht.

Im Millireaktor wurden SSITKA (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis)-Experimente durchgeführt. Hierbei sollten zusätzliche Informationen über den Weg des Sauerstoffs bei der Katalyse gesammelt werden.

In der neuen Anlage (A2) erfolgten Langzeitversuche zur Eignung verschiedener Katalysatorformulierungen für das Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff-System.

4.4.2.1 Aktivierung und Einfahren der Katalysatoren

Mit der Einführung der katalysierten Oxidationsreaktionen wurden zunächst einige Vorversuche durchgeführt. Hierbei sollten vor allem Informationen in Bezug auf Blindreaktionen und das Aktivierungsverhalten des Katalysators in Abhängigkeit verschiedener Reaktionsparameter wie Temperatur und Gasphasenzusammensetzung gesammelt werden (siehe Kapitel 5.3.1). Die Reaktionsversuche erfolgten mit 3 bzw. 4 % (L L⁻¹) Wasserstoff sowie verschiedenen Sauerstoffgehalten bei Temperaturen von 325 bis 410 °C.

Die Vorversuche in Kapitel 5.3.1 haben deutlich gemacht, dass die Katalysatoren vor den CP-Experimenten aktiviert werden müssen. Da die Aktivierung mindestens zwei bis drei Stunden benötigt und die Umstrukturierungen sich noch länger fortsetzen können, wurde nach Wegen gesucht, diese Prozesse zu beschleunigen. Den Ergebnissen der Optimierung in Kapitel 4.4.3.1 folgend, wurde der erste Ansatz auch für die Wasserstoffversuche angewendet. Die Einfahrprozedur mit Wasserstoff als Reduktionsmittel ist in Abbildung 4.4.2-1 dargestellt. Sie erfolgte mit aufeinanderfolgenden Zyklen bestehend aus 40 min Oxidieren (6 % (L L⁻¹) Sauerstoff), 90 min Reaktion (4 % (L L⁻¹) Wasserstoff + 2 % (L L⁻¹) Sauerstoff) und 15 min Reduzieren (4 % (L L⁻¹) Wasserstoff). Zwischen den Zyklen wurde mit Stickstoff gespült (10 min). Der Gesamtvolumenstrom betrug 100 ml min⁻¹ (STP).

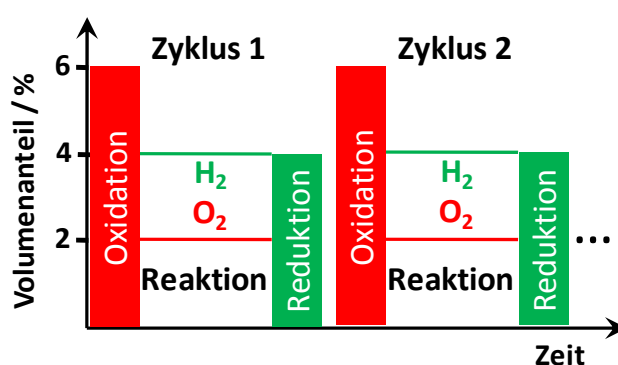


Abbildung 4.4.2-1: Aktivierung des Katalysators mit Zyklen bestehend aus 40 min Oxidieren (6 % (L L⁻¹) O₂), 90 min Reaktion (4 % (L L⁻¹) H₂ + 2 % (L L⁻¹) O₂) und 15 min Reduktion (4 % (L L⁻¹) H₂).

Für die Wasserstoffversuche in der TG/DTA war eine Temperaturvariation mit 355, 380 und 410 °C vorgesehen. Da Temperaturänderungen zeitaufwändig sind, wurde pro Temperatureinstellung eine Messreihe, bestehend aus Einfahren und anschließenden CP-Versuchen, gefahren. Zu Beginn einer Messreihe wurden je 7,5 mg frisches Kupfergrieß und α-Al₂O₃ als Referenzsubstanz in Aluminiumtiegel abgewogen. Nach dem Aufheizen auf Reaktionstemperatur unter Stickstoff erfolgte über 15 min mit 4 % (L L⁻¹) Wasserstoff eine reduzierende Vorbehandlung, bei der die Oxidschicht, welche bei der Lagerung des Kupfers an der Luft entsteht, reduziert und der Katalysator so in einen reproduzierbaren Ausgangszustand versetzt wurde. Anschließend wurde die Mikrowaage der TG/DTA-Apparatur tariert. Die Ofentemperatur wurde für die restliche Versuchsdauer konstant gehalten.

Über die Dichtungen zwischen Messelektronikraum und Ofen können Spuren an Sauerstoff in den Ofenraum diffundieren und somit den hoch sauerstoffphilen Katalysator oxidieren. Da dies anscheinend einen Einfluss auf den Einfahrprozess hat, wurde nach der Aktivierung in der ersten Messreihe für die restlichen Versuche der Katalysator über Nacht bei der jeweiligen Temperatur konstant mit 1 % (L L⁻¹) Wasserstoff im reduzierten Zustand gehalten. Die Aktivierung galt als

abgeschlossen, wenn das TG-Signal am Ende der Oxidation über die Zyklen hinweg einen weitgehend stationären Wert erreichte.

4.4.2.2 Transiente Kinetik-Experimente

Die Messungen gliedern sich in die zwei Abschnitte „Aktivierung“ und „CP-Reaktion“, die jeweils aus einer Reihe einzelner Programmsequenzen aufgebaut sind. Die Aktivierung und das Einfahren erfolgten wie in Kapitel 4.4.2.1 beschrieben.

Nach der Aktivierung wurde die Probe 40 Minuten mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff oxidiert und anschließend wurde auf Reaktionsgas mit 5 % (L L^{-1}) Sauerstoff und 4 % (L L^{-1}) oder 3 % (L L^{-1}) Wasserstoff geschaltet. Der Volumenanteil des Wasserstoffs blieb über die gesamte Versuchsdauer konstant. Wie in Abbildung 4.4.2-2 gezeigt, wurde die Sauerstoffkonzentration stufenweise (1 % Sprünge) von 5 auf 0 % (L L^{-1}) abgesenkt und dann wieder stufenweise auf 5 % (L L^{-1}) erhöht. Die Sprünge erfolgten meist dann, wenn der Katalysator weitestgehend stationär war. Anschließend wurde die Antwort des Reaktionssystems auf den Sprung beobachtet. Nach dem CP-Experiment wurde der Katalysator für 15 min mit 4 % (L L^{-1}) Wasserstoff reduziert. Über Nacht wurde ein Gasstrom mit 1 % (L L^{-1}) Wasserstoff eingestellt, der eine Oxidation des Katalysators durch Sauerstoff, der durch die Ofendichtung diffundierte, verhinderte, damit der aktive Zustand des Katalysators erhalten blieb.

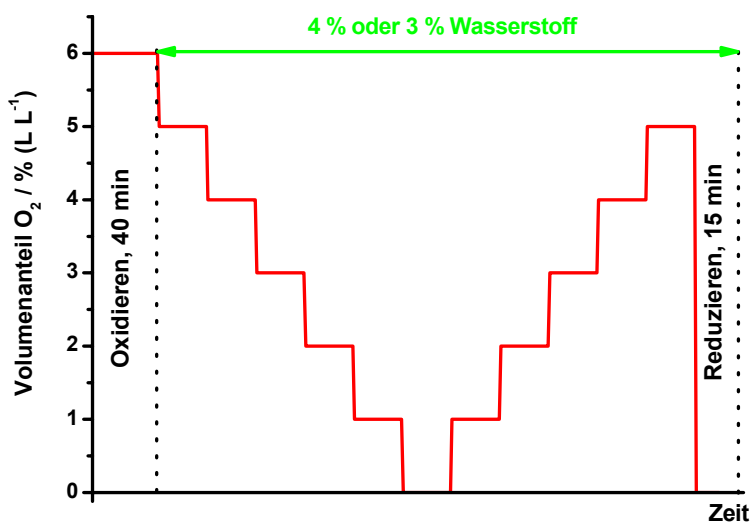


Abbildung 4.4.2-2: Schematisches Konzentrationsprogramm für die transienten Experimente an der TG/DTA-Apparatur. In Grün wird der Bereich der Wasserstoffdosierung und in Rot die stufenförmige Sauerstoffkonzentrationen dargestellt.

Die Untersuchung des Wassereinflusses auf das System Wasserstoff-Sauerstoff-Kupfer erfolgte durch das konstante Zudosieren von 3 % (L L^{-1}) Wasser über die Sättiger. Das Wasser war sowohl bei der Aktivierung als auch während der CP-Reaktionsmessungen zugegen.

4.4.2.3 SSITKA (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis)

Im Kapitel 5.3.2 wurde festgestellt, dass die katalytische Aktivität mit dem Oxidationsgrad des Katalysators korreliert. Es bleibt aber die Frage nach der Herkunft des Sauerstoffs offen, der letztlich in der katalytischen Reaktion mit dem Wasserstoff reagiert. Weiter spielt vor allem die Kinetik des Ein- und Ausbaus von Sauerstoff und die im Katalysator verfügbare Menge an Sauerstoff eine wichtige Rolle.

Um an diese Informationen zu gelangen, wurde die Technik des transienten Isotopenaustausches unter stationären Bedingungen entwickelt, auch SSITKA (**S**teady **S**tate **I**sotopic **T**ransient **K**inetic **A**nalysis) genannt. Hierbei wird in dieser Arbeit unter stationären Reaktionsbedingungen über ein Ventil $^{16}\text{O}_2$ durch $^{18}\text{O}_2$ ersetzt. Unter Vernachlässigung des Isotopeneffektes bleibt aus chemischer Sicht die Gasphasenzusammensetzung konstant. Die Isotope können über ein Massenspektrometer aufgetrennt und somit deren zeitlicher Verlauf verfolgt werden.

Die SSITKA-Messungen wurden in der bestehenden Anlage 1 durchgeführt. Als Reduktionsmittel wurde Wasserstoff gewählt, da hierbei keine Nebenreaktionen auftreten und somit die Anzahl an Gasphasenkomponenten gering ist. Als Katalysator wurden 12,5 mg Kupferblech (3,5 x 5 mm) eingesetzt. Der Wasserstoffvolumenanteil wurde im Vergleich zu vorherigen Messungen auf 5 % (L L^{-1}) erhöht. Der Gesamtvolumenstrom wurde zu Gunsten des Verbrauchs an $^{18}\text{O}_2$ auf 20 ml min^{-1} (STP) reduziert. Die Reaktortemperatur betrug 380°C . Der Katalysator wurde analog zu Abbildung 4.4.2-1 mit 5 % (L L^{-1}) Wasserstoff und 2,5 % (L L^{-1}) Sauerstoff in der Reaktionsphase eingefahren. Um die Vorgeschichte zu berücksichtigen, erfolgten die Messungen sowohl im absteigenden als auch im aufsteigenden Sauerstoffast. In den beiden Ästen wurde bei Sauerstoffvolumenanteilen von 2 % (L L^{-1}), 2,5 % (L L^{-1}) und 5 % (L L^{-1}) SSITKA-Messungen durchgeführt. Hierzu wurde jeweils für 850 Sekunden der $^{16}\text{O}_2$ gegen $^{18}\text{O}_2$ ausgetauscht und der zeitliche Verlauf der Gasphasenkomponenten verfolgt.

4.4.2.4 Einfluss der Katalysatorformulierung

Analog zu den Experimenten in der TG (siehe Kapitel 4.4.2.1 und 4.4.2.2) wurden auch Langzeitversuche im Millireaktor (A2) durchgeführt. Ziel der Messungen war es, eine Katalysatorformulierung für die Langzeitversuche zu finden, die relativ schnell eingefahren ist und somit reproduzierbare Ergebnisse ermöglicht.

Hier wurden keine Kupferbleche eingesetzt, da deren Zerfall bedingt durch die Wasserstoffkrankheit zu erwarten war. Kupferpulver konnte ebenfalls nicht eingesetzt werden, da das Pulver durch statische Aufladungen an der Glaswand hängen blieb und bei Verdünnung mit Glaspulver keine gleichmäßige Verteilung gewährleistet werden konnte. Stattdessen wurde mit Quarzglasgranulat verdünnter Kupfergrieß (7,5 mg) verwendet. Die Schüttung hatte eine Höhe von 20 mm. Der Katalysator wurde bei 360 °C mit sechs Zyklen eingefahren (wie in Abbildung 4.4.2-1, aber mit 80 ml min⁻¹ (STP)). Anschließend wurden drei Zyklen mit CP-Stufen mit 4 % (L L⁻¹) H₂ und 0 bis 5 % (L L⁻¹) O₂ durchgeführt. Es wurde versucht die Stufen bis zur Stationarität des Katalysators auszufahren, sodass sich die drei Zyklen schließlich über 17 Tage erstreckten.

Aufgrund der Versuchsergebnisse mit Kupfergrieß als Katalysator wurde stattdessen Kupferfolie mit einer Dicke von 0,01 mm verwendet. Aus der Kupferfolie wurde ein Streifen (3 x 25 mm) mit einer Masse von 6,7 mg geschnitten, dieser dann spiralförmig aufgerollt und in den Reaktor eingesetzt. Der Raum um und in der Spirale wurde mit Quarzglasgranulat aufgefüllt, um das Kupfer zu verdünnen. Die Kupferfolie ist 10-mal dünner als der Kupfergrieß mit einem Durchmesser von etwa 0,1 mm. Der Katalysator wurde wie der Kupfergrieß auch mit sechs Zyklen eingefahren. Anschließend erfolgten die CP-Versuche. Der Katalysator war nach zwei Zyklen reproduzierbar, sodass die Temperatur versuchsweise noch auf 410 °C erhöht wurde.

4.4.3 Die Katalyse-Systeme Kupfer/Sauerstoff/Ethanol und Kupfer/Sauerstoff/Acetaldehyd

4.4.3.1 Optimierung der Aktivierungs- und Einfahrmethode

Die Vorversuche in Kapitel 5.3.1 haben deutlich gemacht, dass die Katalysatoren vor den CP-Experimenten aktiviert werden müssen. Da die Aktivierung mindestens zwei bis drei Stunden benötigt und die Umstrukturierungen sich noch länger fortsetzen können, wurde nach Wegen gesucht, diese Prozesse zu beschleunigen. Eine Möglichkeit wäre es, den Katalysator unter „Stress“ zu setzen. Bei dem Begriff „Katalysatorstress“ wird davon ausgegangen, dass, verglichen zu einer stationären Reaktion an der Oberfläche, durch zusätzliche Oxidations- und Reduktionsphasen schneller tiefere Schichten im Katalysator erreicht werden können und somit der Katalysator schneller umstrukturiert wird, d. h. altert. Dazu wurden mehrere Ansätze untersucht:

1. Stress in Form von Oxidations-, Reaktions- und Reduktionszyklen (s. Abb. 4.4.3-1)

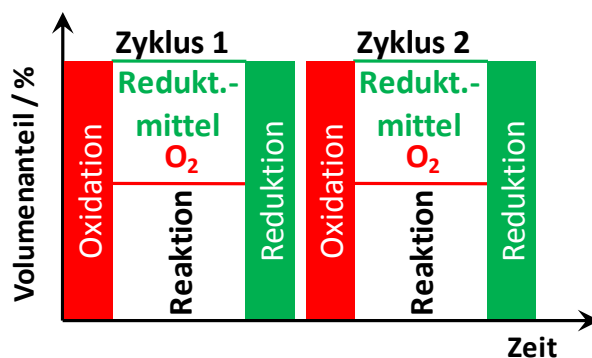


Abbildung 4.4.3-1: Katalysatorstress durch Oxidations-, Reaktions- und Reduktionszyklen.

2. Stress in Form von Oxidations- und Reduktionszyklen (s. Abb. 4.4.3-2)

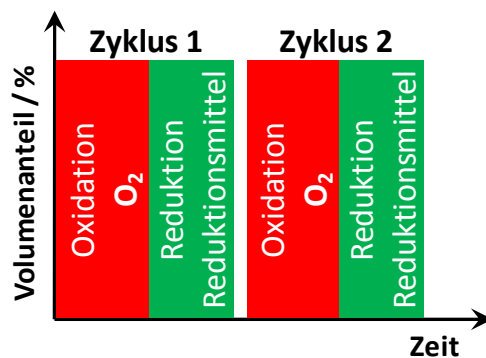


Abbildung 4.4.3-2: Katalysatorstress durch Oxidations- und Reduktionszyklen.

- Größere Mengen des Katalysators extern in einem Kalzinierofen einfahren und dann kleine Mengen davon für die Versuche einsetzen (s. Abb. 4.4.3-3).

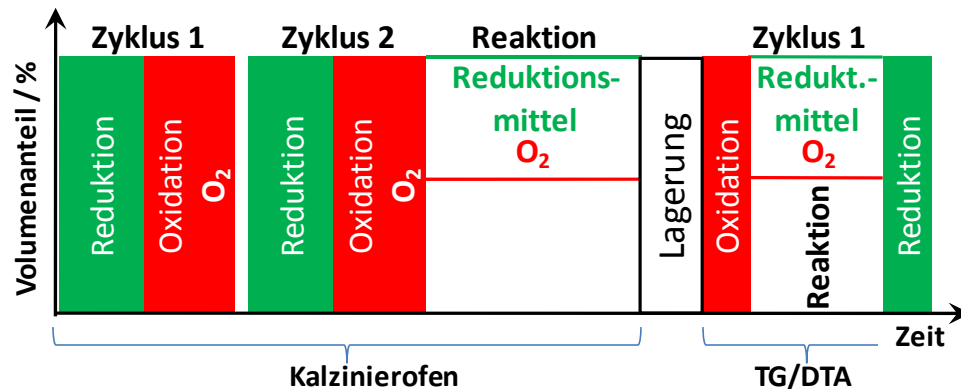


Abbildung 4.4.3-3: Externes Aktivieren in einem Kalzinierofen.

- Katalysator lange unter konstanten Reaktionsbedingungen halten (s. Abb. 4.4.3-4)

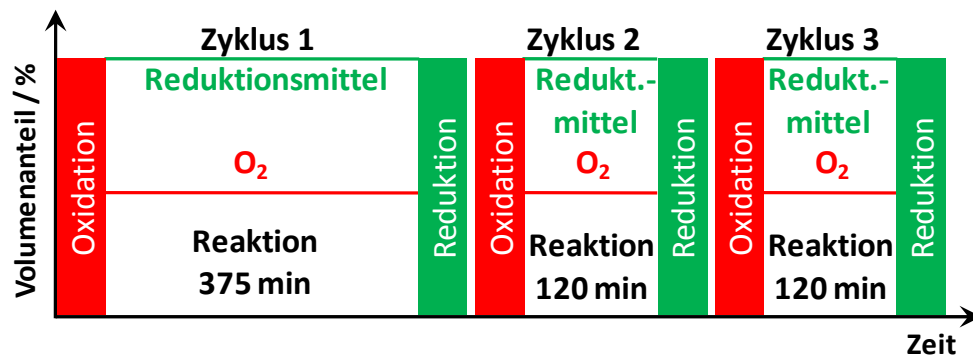


Abbildung 4.4.3-4: Aktivierung durch lange konstante Reaktionsbedingungen.

Über die Versuche soll ein möglichst optimales Einfahrverfahren in Bezug auf Aktivität, Reproduzierbarkeit, Zeitaufwand und Anlagen-Steuerungsaufwand gefunden werden.

Die Aktivierungs- und Einfahrversuche wurden in der TG/DTA-Anlage mit Ethanol durchgeführt. Hierfür können zwei Gründe angeführt werden. Zum Ersten dienten diese Versuche als Vorbereitung für die Versuche im Millireaktor, in dem später ebenfalls Ethanol als Reduktionsmittel eingesetzt wurde. Der zweite Grund bestand in der Wasserstoffkrankheit, die vermutlich an den Umstrukturierungen der Katalysatoroberfläche einen großen Anteil hat. Durch den Austausch des Wasserstoffs durch Ethanol sollte das Ausmaß der Umstrukturierungen begrenzt werden, was der Reproduzierbarkeit zu Gute kommen würde.

Erster Ansatz

Im ersten Ansatz wurden bei 355 °C eine Reihe von Zyklen gefahren, die jeweils aus folgenden Phasen bestanden: Oxidation (6 % (L L⁻¹) O₂, 40 min), Reaktion (6 % (L L⁻¹) Ethanol + 4 % (L L⁻¹) O₂, 120 min) und Reduktion (6 % (L L⁻¹) Ethanol, 15 min) (siehe Abbildung 4.4.3-1). Zunächst wurden 15 mg Kupfergrieß über einen Zeitraum von zwei Tagen eingefahren und dann am Ende einer Reaktionsphase ausgebaut, wo der Katalysator nahezu vollständig reduziert vorliegt. Dabei wurde festgestellt, dass der Katalysator möglicherweise ungleichmäßig ausgenutzt wird. Deshalb wurde die Katalysatormasse auf 7,5 mg verringert und die Versuche wiederholt.

Zweiter Ansatz

Beim zweiten Ansatz wurde untersucht, ob ein Auslassen des Reaktionsschrittes eine Verkürzung des Einfahrens ermöglicht. So wurden 7,5 mg Kupfergrieß bei 355 °C mit vier Oxidations- und Reduktionszyklen eingefahren (siehe Abbildung 4.4.3-2). Anschließend wurden zwei verkürzte Oxidations-, Reaktions- (40 min) und Reduktionszyklen (wie in Abbildung 4.4-4) angehängt, um die Aktivität in der Reaktionsphase zu überprüfen.

Dritter Ansatz

Beim dritten Ansatz wurde versucht eine größere Menge Katalysator extern in einem Kalzinierofen einzufahren und anschließend zu lagern, um dann davon kleinere Probenmassen für die eigentlichen Versuche abzuwiegen (siehe Abbildung 4.4.3-3). Es wurden 300 mg Katalysator abgewogen, in den Kalzinierofen eingebracht und unter Stickstoff auf 355 °C aufgeheizt. Anschließend erfolgten zwei Zyklen bestehend aus Reduzieren (6 % (L L⁻¹) Ethanol, 15 min) und Oxidieren (6 % (L L⁻¹) Sauerstoff, 40 min). Darauf folgte für 13 Stunden die Reaktion mit 6 % (L L⁻¹) Ethanol und 2 % (L L⁻¹) Sauerstoff. Der Gehalt von 2 % (L L⁻¹) Sauerstoff wurde gewählt, damit der Katalysator reduziert vorliegt. Dies ist darin begründet, dass der Katalysator im Kalzinierofen mechanisch in Bewegung gehalten wird, um einen gleichmäßigen Gasphasenkontakt zu gewährleisten und um ein Verbacken zu verhindern. Weiter sind die Kupferoxidschichten auf dem Katalysator mechanisch sehr leicht zu zerstören, sodass beim oxidierten Katalysator ein hoher Abrieb die Folge wäre. Anschließend wurde unter Stickstoff abgekühlt und eine kleine Probe (7,5 mg) in der TG wieder auf 355 °C aufgeheizt. Dann erfolgten wieder Zyklen aus Oxidation, Reaktion und Reduktion, um den Einfahreffekt zu überprüfen.

Vierter Ansatz

Beim vierten Ansatz wurde untersucht, ob ein sehr langer Reaktionsschritt zu einer Aktivierung führt (siehe Abbildung 4.4.3-4). So wurden 7,5 mg Kupfergrieß bei 355 °C zuerst oxidiert (6 % (L L⁻¹) O₂, 40 min) und dann für 375 Minuten unter Reaktionsgas (6 % (L L⁻¹) Ethanol + 4 % (L L⁻¹) Sauerstoff) gesetzt. Anschließend wurden zwei Oxidations-, Reaktions- (120 min) und Reduktionszyklen angehängt, um die Aktivität in der Reaktionsphase zu überprüfen.

Fazit

Basierend auf den Ergebnissen der Versuchsreihe wurde der erste Ansatz als Einfahrprozedur gewählt. Lediglich die Reaktionszeit wurde von 120 Minuten auf 90 Minuten gekürzt.

4.4.3.2 Ethanol/Acetaldehyd: Aktivierung und CP-Reaktionen in Anlage 1

In der Anlage 1 wurden nur Ethanol- und Acetaldehyd-Messungen durchgeführt. Mit den konzentrationsprogrammierten Messungen wurden die Wirkungsweise von Kupfer in der Partialoxidation von Ethanol zu Acetaldehyd sowie die Abreaktion des Acetaldehyds untersucht. Aus diesen Messungen konnte das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten in Abhängigkeit von Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit, Katalysatormasse und dem Sauerstoff-Ethanol-Verhältnis bestimmt werden.

Die dosierten Volumenströme betrugen 20, 40 und 80 ml min⁻¹ (STP). Als Spül- und Inertgas wurde Argon mit 5 % (L L⁻¹) Helium verwendet. Somit konnte auch Kohlenmonoxid detektiert werden. Die Experimente wurden bei 360, 410 und 440 °C durchgeführt. Die eingesetzten Katalysatormassen betrugen 12,4 mg, 24,6 mg und 50,3 mg Kupferblech. Auch hier erfolgte vor den CP-Versuchen eine Aktivierung.

Aktivierung

Zur Aktivierung wurde der Katalysator unter Inertgas auf Reaktionstemperatur aufgeheizt und bei dieser Temperatur gehalten. Die Einfahrprozedur bestand aus vier Zyklen, wobei sich jeder Zyklus aus einer Reihe einzelner Schritte zusammensetzte:

- Oxidation, 30 min, 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff
- Reaktion, 90 min, 3 % (L L⁻¹) Sauerstoff und 6 % (L L⁻¹) Ethanol
- Reduktion, 15 min, 6 % (L L⁻¹) Ethanol
- Spülen, 5 min, Argon

Transiente Kinetik-Experimente: CP-Reaktionen

Nachdem sich der Katalysator im eingefahrenen Zustand befand, konnte mit den konzentrationsprogrammierten Experimenten begonnen werden. Das Prinzip dieser Experimente ist in den Kapiteln 4.4 und 4.4.2.2 erklärt worden. Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff wurde auf das Reaktionsgas geschaltet, siehe Abbildung 4.4.3-5. Sobald das System idealerweise stationär war, wurde der Volumenanteil vom Sauerstoff sprunghaft (um je 1 % (L L^{-1})) geändert und die Antwort des Systems beobachtet. Der Volumenanteil des Ethanols wurde dabei konstant gehalten. Zum Abschluss wurde der Katalysator noch für 15 min reduziert.

Bei den Ethanol-Messungen in der Anlage 1 konnte über Nacht aus Sicherheitsgründen nur eine Reaktionsmischung mit 0,5 % (L L^{-1}) Sauerstoff und 1 % (L L^{-1}) Ethanol über den Katalysator geleitet werden, um den Katalysator aktiv zu halten.

Während der gesamten Messungen (Aktivierung, CP-Reaktion und Nachtbetrieb) wurde die Ofentemperatur konstant gehalten.

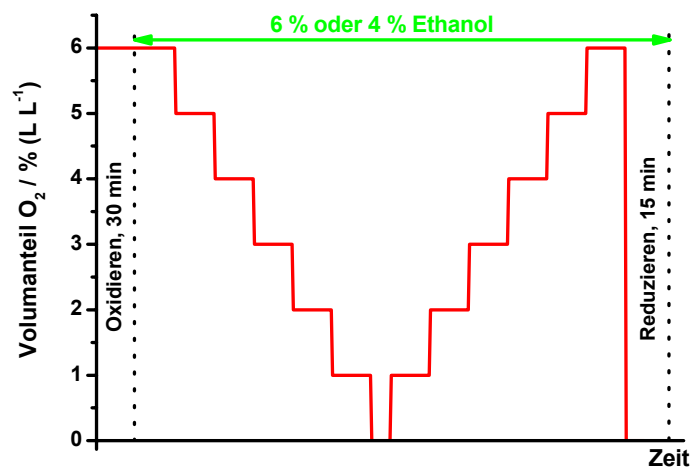


Abbildung 4.4.3-5: Konzentrationsprogramm für die transienten Untersuchungen im Millireaktor. Das Konzentrationsprofil des Sauerstoffs ist rot dargestellt. Das Ethanol (grün) blieb während des Versuchs konstant.

4.4.3.3 Ethanol: Einfluss der Katalysatorformulierung in Anlage 2

Mit dem Aufbau der zweiten Anlage wurde die Möglichkeit geschaffen, Langzeitversuche über mehrere Tage ohne Unterbrechung durchzuführen. Zunächst musste überprüft werden, ob sich das bis dahin verwendete Kupferblech für solche Langzeitversuche in Bezug auf Stabilität und Reproduzierbarkeit eignete.

Bei den Versuchen sollte an die Experimente in Anlage 1 angeschlossen werden, siehe Kapitel 4.4.3.2. Bei 360 °C war die Stabilität des Bleches auch über drei Wochen gewährleistet, bei 410 °C zerfiel das Blech jedoch innerhalb von zwei Wochen sichtlich zu Pulver. Deswegen wurde alternativ mit Quarzglasgranulat verdünnter Kupfergrieß eingesetzt. Eine Gegenüberstellung von je 12,5 mg Kupferblech und verdünnter Kupfergrieß als Katalysator wurde in Kapitel 5.4.2.5 für 380 °C und 4 % (L L^{-1}) Ethanol erstellt. Die Schüttung aus Kupfergrieß und Quarzglasgranulat hatte eine Höhe von 25 mm. Um der Wirkung der Wasserstoffkrankheit vorzugreifen, wurde der Kupfergrieß zunächst mit Wasserstoff über einen Zeitraum von ca. drei Tagen eingefahren. Das Ziel war eine schnelle Alterung mit einer starken Fragmentierung der Kupferkörner. Eine gleiche Größe der Katalysatoroberfläche von Blech und fragmentiertem Kupfergrieß konnte nicht realisiert werden.

Das Einfahren erfolgte über Oxidations-, Reaktions- und Reduktionszyklen:

- 30 Minuten Oxidation mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff
- Reaktion mit 6 % (L L^{-1}) Wasserstoff und 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff
- 15 Minuten Reduktion mit 6 % (L L^{-1}) Wasserstoff

Die Dauer der Reaktionsphasen wurde variiert. In der Regel hatten die Reaktionsphasen eine Dauer von 90 Minuten. Jedoch bei jedem neunten Zyklus wurde die Reaktionsphase auf 300 Minuten verlängert. Das Einfahren wurde nicht vom Massenspektrometer aufgezeichnet, da das Massenspektrometer durch längeren Kontakt mit größere Mengen an Wasserstoff beeinflusst wird, wodurch die Kalibrierung für die anschließende Ethanol-Messung verfälscht worden wäre (Oxidische Bauteile wie Filamente und der Channeltron-Detektor können vom Wasserstoff teilweise reduziert werden, wodurch sich die Signale ändern). Nach dem dreitägigen Einfahren mit Wasserstoff, wurde auf Ethanol umgeschaltet.

Die weitere Aktivierung erfolgte sowohl für den Kupfergrieß als auch für das Blech analog wie bei den Blechen in der Anlage 1, siehe Kapitel 4.4.3.2.

4.5 Mathematische Grundlagen der Auswertung

Die Bilanzierung der durchgeführten transienten Ethanol-Messungen am Millireaktor erfolgt durch die Angabe von Umsatz, Selektivität und Ausbeute. Diese wurden aus den Volumenanteilen der Reaktanten am Reaktorausgang unter der Annahme einer Volumenkonstanz berechnet.

Für den Umsatz von Ethanol ergibt sich in Abhängigkeit der Volumenanteile φ_{EtOH} :

$$U_{\text{EtOH}} = 1 - \frac{\varphi_{\text{EtOH}}^{\text{aus}}}{\varphi_{\text{EtOH}}^{\text{ein}}} \quad (\text{Glg. 4.5-1})$$

Die Selektivität der Partialoxidation von Ethanol zu Acetaldehyd ist definiert als:

$$S_{\text{AcH}} = \frac{\varphi_{\text{AcH}}^{\text{aus}} - \varphi_{\text{AcH}}^{\text{ein}}}{\varphi_{\text{EtOH}}^{\text{ein}} - \varphi_{\text{EtOH}}^{\text{aus}}} \quad (\text{Glg. 4.5-2})$$

Aus dem Produkt des Umsatzes von Ethanol und der Selektivität von Acetaldehyd kann die Ausbeute an Acetaldehyd berechnet werden:

$$A_{\text{AcH}} = U_{\text{EtOH}} \cdot S_{\text{AcH}} \quad (\text{Glg. 4.5-3})$$

Die Wiederfindungsbilanz der Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff errechnet sich aus dem Quotienten der detektierten Menge im Gasvolumenstrom nach der Reaktion und der Menge, die am Eingang in den Reaktor zudosiert wurde. Mit ihrer Hilfe kann eine Beurteilung der Qualität der Messungen vorgenommen werden. Somit lassen sich Fehlinterpretationen in Bezug auf das Reaktionsschema oder durch falsche Kalibrierfaktoren erkennen und damit vermeiden.

$$W_c = \frac{2\varphi_{\text{AcH}}^{\text{aus}} + 2\varphi_{\text{AcOH}}^{\text{aus}} + 2\varphi_{\text{EtOH}}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{CO}}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{CO}_2}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{MeOH}}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{Form}}^{\text{aus}}}{2\varphi_{\text{AcH}}^{\text{ein}} + 2\varphi_{\text{AcOH}}^{\text{ein}} + 2\varphi_{\text{EtOH}}^{\text{ein}} + \varphi_{\text{CO}}^{\text{ein}} + \varphi_{\text{CO}_2}^{\text{ein}} + \varphi_{\text{MeOH}}^{\text{ein}} + \varphi_{\text{Form}}^{\text{ein}}} \quad (\text{Glg. 4.5-4})$$

$$W_O = \frac{2\varphi_{\text{CO}_2}^{\text{aus}} + 2\varphi_{\text{O}_2}^{\text{aus}} + 2\varphi_{\text{AcOH}}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{CO}}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{AcH}}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{MeOH}}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{Form}}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{EtOH}}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{aus}}}{2\varphi_{\text{CO}_2}^{\text{ein}} + 2\varphi_{\text{O}_2}^{\text{ein}} + 2\varphi_{\text{AcOH}}^{\text{ein}} + \varphi_{\text{CO}}^{\text{ein}} + \varphi_{\text{AcH}}^{\text{ein}} + \varphi_{\text{MeOH}}^{\text{ein}} + \varphi_{\text{Form}}^{\text{ein}} + \varphi_{\text{EtOH}}^{\text{ein}} + \varphi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ein}}} \quad (\text{Glg. 4.5-5})$$

$$W_H = \frac{6\varphi_{\text{EtOH}}^{\text{aus}} + 4\varphi_{\text{AcOH}}^{\text{aus}} + 4\varphi_{\text{AcH}}^{\text{aus}} + 4\varphi_{\text{MeOH}}^{\text{aus}} + 2\varphi_{\text{Form}}^{\text{aus}} + 2\varphi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{aus}} + 2\varphi_{\text{H}_2}^{\text{aus}}}{6\varphi_{\text{EtOH}}^{\text{ein}} + 4\varphi_{\text{AcOH}}^{\text{ein}} + 4\varphi_{\text{AcH}}^{\text{ein}} + 4\varphi_{\text{MeOH}}^{\text{ein}} + 2\varphi_{\text{Form}}^{\text{ein}} + 2\varphi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ein}} + 2\varphi_{\text{H}_2}^{\text{ein}}} \quad (\text{Glg. 4.5-6})$$

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Experimente präsentiert und diskutiert. Es wurden fünf Systeme mit verschiedenen Methoden untersucht. Hierbei wurden die klassischen Reaktionsparameter der Katalyse wie Temperatur, Gasphasenzusammensetzung, Katalysatormasse und Gasvolumenstrom variiert.

Ein besonderes Augenmerk galt dem Auffinden von Phänomenen wie Hysteresen und Oszillationen. Besonders bei den Hysteresen spielt die Vorgeschichte des Katalysators eine entscheidende Rolle. Dies bedeutet, dass in transienten Experimenten der Katalysator bei Abnahme eines Reaktionsparameters (hier der Sauerstoffvolumenanteil) eine andere Aktivität/Selektivität ausweist, als bei Zunahme des Reaktionsparameters.

In den folgenden Ausführungen werden die untersuchten Reaktionsparameter und die geplanten Reaktionsführungen vorgestellt. Tabelle 5-1 zeigt eine Übersicht des Versuchsplanes. Eine ausführliche Erläuterung des Versuchsplans ist in Kapitel 4.4 zu finden.

Tabelle 5-1: Übersicht des Versuchsplanes.

Reaktionssystem	Variierter Reaktionsparameter
Kupfer/Sauerstoff	Temperaturrampe
Kupferoxid/Wasserstoff	Temperaturrampe
	Temperaturvariation isotherm
Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff	Temperaturvariation isotherm
	Volumenanteil Wasserstoff
	Volumenanteil Sauerstoff transient
	Zugabe von Wasser
Kupfer/Sauerstoff/Ethanol	Optimierung der Katalysator-Aktivierung (Untersuchung verschiedener Methoden)
	Temperaturvariation isotherm
	Volumenanteil Ethanol
	Volumenanteil Sauerstoff transient
	Katalysatormasse
	Gasvolumenstrom
Kupfer/Sauerstoff/Acetaldehyd	Volumenanteil Sauerstoff transient
	Zugabe von Ethanol

5.1 Das Kupfer/Sauerstoff-System: Die Oxidation von Kupferpulver

Die Oxidation von Kupferpulver diente als Vorversuch, um festzustellen, bei welchen Temperaturen die Oxidation einsetzt und ob verschiedene Prozesse zu beobachten sind. Um die Oxidation bei unterschiedlichen Temperaturen zu untersuchen, wurden 5 mg Cu-Pulver (mesh 200) unter 10 % (L L^{-1}) Sauerstoff in Stickstoff mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} aufgeheizt. In Abbildung 5.1-1 ist das Thermogramm der Oxidation dargestellt.

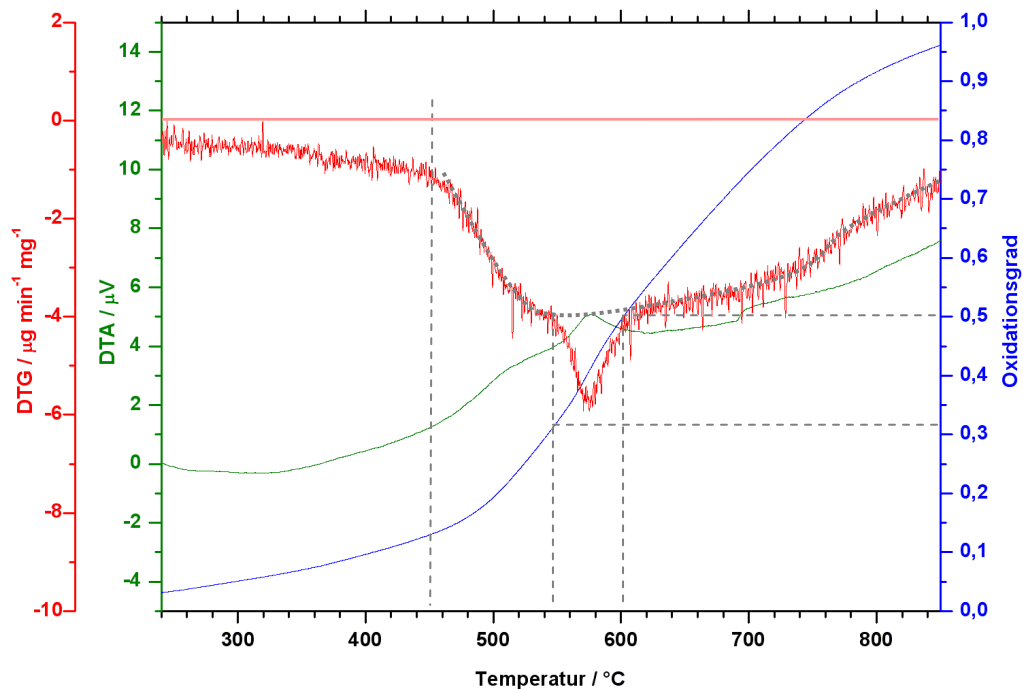


Abbildung 5.1-1: Thermogramm der Oxidation von 5 mg Cu-Pulver mit 10 % (L L^{-1}) Sauerstoff in Stickstoff und einer Heizrate von 5 K min^{-1} . Die Oxidation setzt verstärkt bei etwa 450 °C ein. Bei 575 °C ist ein Maximum in der Oxidationsgeschwindigkeit zu erkennen. Ein Oxidationsgrad von 1 entspricht CuO .

Die Oxidation setzt verstärkt bei etwa 450 °C ein. Zwischen 520 und 550 °C (Oxidationsgrad 0,25 - 0,35) nimmt die Oxidationsgeschwindigkeit nur noch schwach zu. Anschließend beschleunigt sich die Oxidation stark und erreicht bei 575 °C ein Maximum in der Oxidationsgeschwindigkeit (Oxidationsgrad 0,4). Im Temperaturbereich zwischen 620 °C (Oxidationsgrad 0,55) und 750 °C (Oxidationsgrad 0,8) bleibt die Oxidationsgeschwindigkeit nahezu konstant und nimmt dann langsam ab. Bei 850 °C ist die Probe nahezu vollständig durchoxidiert. Die feinpulvrige und dichte Schüttung ist am Ende der Oxidation zu einer Kruste gesintert.

Diskussion der Abbildung 5.1-1:

Die Oxidation verläuft in mehreren Schritten, wobei aber die Isolierung der einzelnen Schritte schwierig ist, da sie sich überlagern. In Abbildung 5.1-2 ist schematisch das Probenöpfchen mit der Katalysatorschüttung dargestellt.

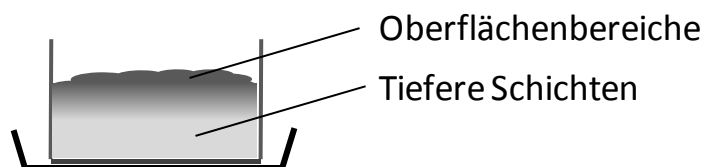


Abbildung 5.1-2: Schematische Darstellung der Katalysatorschüttung im Probenöpfchen.

Die Oxidation setzt langsam bei Temperaturen von unter 450 °C ein. Sie beschleunigt sich ab 450 °C (dies liegt über der Tamman-Temperatur von 406 °C). Dabei oxidiert sich das Kupfer zunächst an den vom Gas gut zugänglichen Oberflächenbereichen zu Cu_2O . Der Peak ist aber sehr breit (in Abbildung 5.1-1 durch die graue gepunktete Linie angedeutet), sodass sich die Oxidation vermutlich in den tieferen Schichten etwas langsamer fortsetzt. Hier wird die Oxidationsgeschwindigkeit wahrscheinlich weitgehend durch Diffusionsprozesse (von Sauerstoff oder von Ionen) bestimmt. Die starke Beschleunigung ab 550 °C, die in das Maximum bei 575 °C übergeht, könnte auf die Oxidation von oberflächennahem Cu_2O zu CuO zurückzuführen sein. CuO besitzt eine andere Gitterstruktur als Cu_2O und der Übergang könnte nun bei diesen Temperaturen beschleunigt erfolgen. Die Vermutung, dass nur oberflächennahe Bereiche daran teilhaben, begründet sich darin, dass die Peakfläche klein und der Peak schmal ist (d. h. nur die für das Gas gut zugänglichen Oberflächenbereiche werden schnell oxidiert). Über 750 °C ist kaum noch oxidierbares Material vorhanden, weshalb die Oxidationsgeschwindigkeit weiter sinkt.

5.2 Das Kupferoxid/Wasserstoff-System:

Die Reduktion von Cu_2O und CuO

Die Reduktion der thermodynamisch stabilen Kupferoxide war ebenfalls als Vorversuch gedacht. Hierbei lag das Augenmerk darauf, wie sich die beiden Kupferoxide im Vergleich verhalten, welche Prozesse auftreten und bei welchen Temperaturen diese zu finden sind.

Um das Reduktionsverhalten der stabilen Kupferoxide zu untersuchen, wurden je 10 mg CuO und Cu_2O mit 4 % (L L^{-1}) Wasserstoff in Stickstoff temperaturabhängig bei einer Heizrate von 5 K min^{-1} reduziert. Zusätzlich wurden noch isotherme Reduktionen bei unterschiedlichen Temperaturen ebenfalls mit 4 % (L L^{-1}) Wasserstoff durchgeführt (CuO : 300, 315, 335 und 400 °C; Cu_2O : 345, 360, 370 und 380 °C)

CuO

Bei CuO setzt die Reduktion in der Temperaturrampe bei 280 °C ein, wie in Abbildung 5.2-1 zu sehen ist. In den DTG- und DTA-Signalen sind keine Signalüberlagerungen zu erkennen, die auf unterschiedliche Oxidspezies während der Reduktion hinweisen könnten. Ab 365 °C bei einem Reduktionsgrad von 0,9 stagniert die Reduktionsgeschwindigkeit etwas, um dann langsam auf null abzusinken. Es sind zwei getrennte Prozesse erkennbar.

Allerdings zeigt eine isotherme Reduktion bei 315 °C (Abbildung 5.2-2) besonders im DTA-Signal eine Überlagerung von zwei Peaks. Das Minimum zwischen den beiden Peaks liegt bei einem Reduktionsgrad von ca. 0,5. Hier ist ebenfalls ab einem Reduktionsgrad von ca. 0,9 eine deutliche Verlangsamung der Reduktion zu beobachten. Es sind drei getrennte Prozesse erkennbar. Die beobachteten Peaks sind in Tabelle 5.2-1 zusammengefasst.

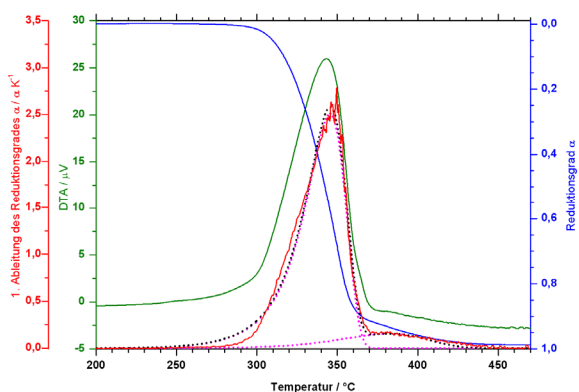


Abbildung 5.2-1: Reduktion von 10 mg CuO mit 4 % (LL⁻¹) Wasserstoff, Heizrate 3,3 K min⁻¹. Die Reduktion setzt bei 280 °C ein. Die gepunkteten Linien entsprechen den berechneten Peaks (pink) bzw. deren Summe (schwarz).

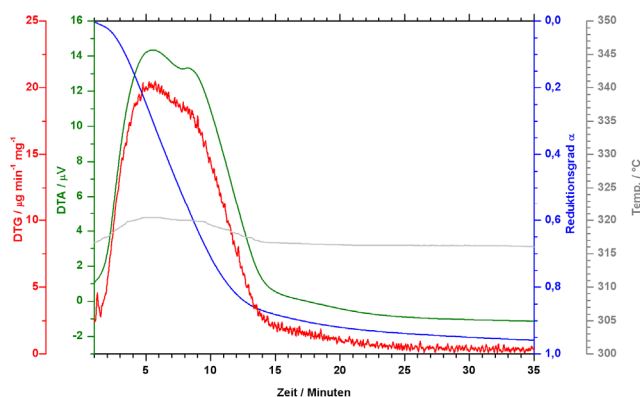


Abbildung 5.2-2: Reduktion von 10 mg CuO mit 4 % (LL⁻¹) Wasserstoff, 315 °C. Es sind drei überlagerte Peaks zu erkennen.

Tabelle 5.2-1: Peaks, die während der Reduktion von 10 mg CuO mit 4 % (LL⁻¹) H₂ zu beobachten sind.

	Heizrampe (Abb. 5.2-1)	Isotherm (Abb. 5.2-2)
Peak 1	$\alpha = 0 - 0,9$	$\alpha = 0 - 0,5$
Peak 2		$\alpha = 0,5 - 0,9$
Peak 3	$\alpha = 0,9 - 1$	$\alpha = 0,9 - 1$

Diskussion der Reduktion von CuO:

Während bei der Temperaturrampe die Reduktion vermutlich direkt von CuO zu Cu erfolgte, denn es wurde im Peak 1 (siehe Tabelle 5.2-1) keine Zwischenstufe beobachtet, so sprechen die zwei überlagerten DTA- und DTG-Signale (Peak 1 + 2) bei der isothermen Reduktion bei 315 °C für eine Reduktion von CuO über Cu₂O zu Cu. Dies würde sich mit den Aussagen in der Literatur (Kapitel 3.3) decken, wonach erst bei sehr hohen Heizraten oder einer langsamen Reduktion (bedingt durch eine geringe Wasserstoff-Konzentration in der Gasphase) eine zweistufige Reduktion zu sehen ist.

Es wurde versucht die DTG-Signale über eine Arrhenius-Abhängigkeit und über drei verschiedene Reaktionsmodelle zu approximieren. In Abbildung 5.2-1 konnte das DTG-Signal über zwei einzelne Peaks zufriedenstellend simuliert werden. Der erste Peak (Peak 1) wurde über ein 3-dimensionales Keimbildungsmodell und der zweite sehr lang gezogene Peak (Peak 3) über ein Zerfallsmodell angepasst [Mou1993]. Die Herleitung für die Gleichungen der Fitkurven ist im Folgenden aufgezeigt:

Reduktionsgrad α des Metalloxids MO n_0 = Anfangsstoffmenge an Metalloxid n = aktuelle Stoffmenge an Metalloxid	$\alpha = \frac{n_0(MO) - n(MO)}{n_0(MO)}$	(Glg. 5.2-1)
Änderung des Reduktionsgrades mit Reduktionsmittel R $k(T)$ = Geschwindigkeitskonstante T-abhängig $f(\alpha)$ = Kinetikfunktion von α (siehe Tab. 5.1.-2) $f(R)$ = Kinetikfunktion von R	$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \cdot f(R)$	(Glg. 5.2-2)
Näherung: $f(R) = \text{const.}$	$\frac{d\alpha}{dt} = k'(T) \cdot f(\alpha)$	(Glg. 5.2-3)
mit konstanter Heizrate β	$\beta = \frac{dT}{dt}$	(Glg. 5.2-4)
→ Transformation in Temperaturskala	$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot k'(T) \cdot f(\alpha)$	(Glg. 5.2-5)
mit der Arrhenius-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k'(T)$ [Atk2001].	$k'(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$	(Glg. 5.2-6)
ergibt sich	$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot f(\alpha) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$	(Glg. 5.2-7)

Tabelle 5.2-2: Auflistung verschiedener Kinetikmodelle [Mou1993].

Modell	$f(\alpha)$
Zerfallsmodell	$1 - \alpha$
3-dim. Volumenkontraktion (Phasengrenzfl.-kontr.)	$(1 - \alpha)^{2/3}$
3-dim. Keimbildungsmodell	$3 \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$

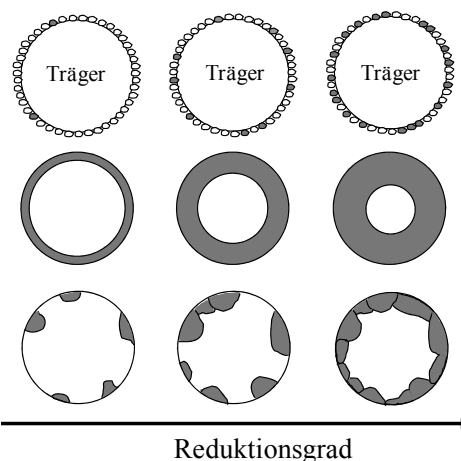


Abbildung 5.2-3: Darstellung verschiedener Reduktionsgrade der in Tabelle 5.2-2 aufgelisteten Kinetikmodelle [Mou1993].

Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 5.2-3 aufgelistet.

Tabelle 5.2-3: Ergebnisse der Approximation aus Abbildung 5.2-1.

	Peak 1	Peak 3
Modell	Keimbildungsmodell	Zerfallsmodell
Anteil am Reduktionsgrad	89 %	11 %
A / min^{-1}	$2,8 \cdot 10^9$	$3,1 \cdot 10^9$
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	125	131

Es sei darauf hingewiesen, dass die Werte aus Tabelle 5.2-1 nur von einer Messung stammen und daher nur bedingt aussagekräftig sind.

Die DTG-Kurve in Abbildung 5.2-2 konnte mit diesen Modellen nicht zufriedenstellend wiedergeben werden. Neben den zwei großen Peaks (Peak 1 + 2) lässt sich analog zur Reduktion in Abbildung 5.2-1 noch ein dritter Peak (Peak 3) am Ende der Reduktion feststellen. Dieser letzte Peak in beiden Messungen ist vermutlich auf die Reduktion von tiefen Schichten zurückzuführen, welche nicht direkt vom Gas erreicht werden können, sodass wahrscheinlich die Diffusion von Sauerstoff an die Katalysatoroberfläche oder von Wasserstoff in die Schüttung die Reduktionsgeschwindigkeit bestimmt.

Cu₂O

Die Reduktion von Cu₂O in Abb. 5.2-4 beginnt bei 320 °C. Zwischen 330 - 340 °C zeigt sich eine kleine Schulter im DTG- und DTA-Signal. Bei einem Reduktionsgrad von über 0,75 verlangsamt sich die Reduktion tendenziell, ist aber überlagert von regelmäßigen schubartigen Masseabnahmen. Interessant dabei ist das Temperaturfenster von 375 bis 410 °C, in dem die Schwankungen auftreten.

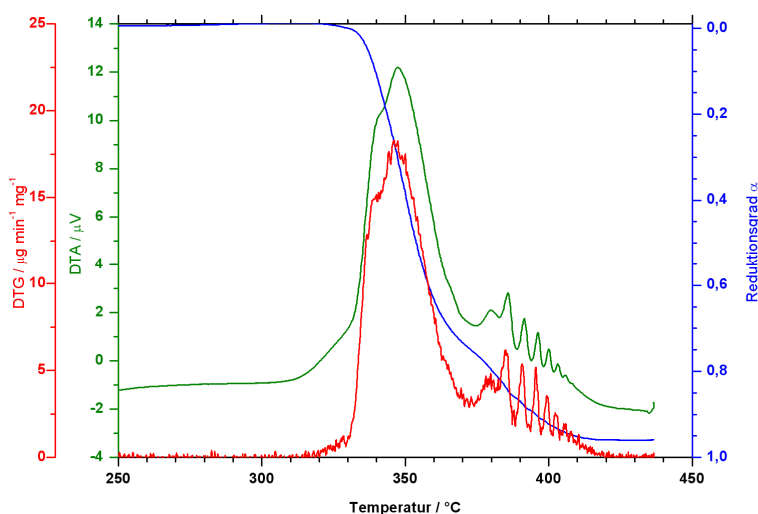


Abbildung 5.2-4: Reduktion von 10 mg Cu₂O mit 4 % (L⁻¹) Wasserstoff, Heizrate 5 K min⁻¹. Die Reduktion setzt bei 320 °C ein. Der erste große Peak (320 – 370 °C besitzt eine kleine Schulter. Die Reduktion ist unterhalb eines Reduktionsgrades von 0,7 von schubartigen Massenabnahmen gekennzeichnet.

Es wurden isotherme Messungen im Bereich von 345 bis 380 °C durchgeführt (siehe Abb. 5.2-5 und Abb. 5.2-6). Tendenziell sind die Kurven von 345 bis 370 °C sehr ähnlich. Die Reduktionen weisen zu Beginn eine Induktionsphase auf, die mit steigender Temperatur kürzer wird. Während der Induktionsphase werden etwa 5 % des Oxids reduziert. Dann beschleunigt sich die Reduktion. Ab einem Reduktionsgrad von etwa 0,7 verlangsamt sich die Reduktion tendenziell, wobei aber bei 360 und 370 °C ebenfalls die Schwankungen im Reduktionsverhalten beobachtet wurden. Bemerkenswert ist, dass die Reduktion bei 370 °C langsamer verläuft als bei 360 °C. Der Kurvenverlauf bei 380 °C zeigt bis zu einem Reduktionsgrad von 0,7 Unterschiede zu den anderen Verläufen auf. Die Induktionsphase hält deutlich länger an, wobei aber auch von Beginn an eine höhere Reduktionsrate vorliegt. Dies hat zur Folge, dass die 380 °C-Kurve zunächst unter den anderen Kurven liegt, dann aber auf Grund der längeren Induktionsphase die 370 und 360 °C-Kurven schneidet (siehe Abbildung 5.2-5, A). Die 380 °C-Kurve zeigt deutlich einen autokatalytischen Verlauf und erst ab einem Reduktionsgrad von 0,2 ist die Reduktion schneller als bei den anderen Kurven (B). Im Bereich zwischen einem Reduktionsgrad von 0,2 und 0,7 ist die Reduktion mehr als dreimal so schnell wie bei 370 und 360 °C, worauf die 380 °C-Kurve die beiden anderen Kurven wieder unterschreitet (C).

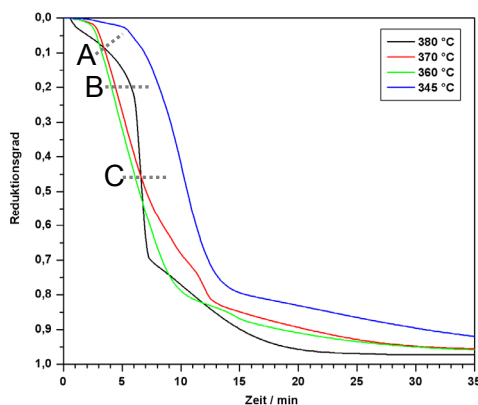


Abbildung 5.2-5: Reduktion von 10 mg Cu_2O bei unterschiedlichen Temperaturen mit 4% (LL^{-1}) H_2 . Mit A, B und C sind charakteristische Punkte während der Reduktion gekennzeichnet (siehe Text).

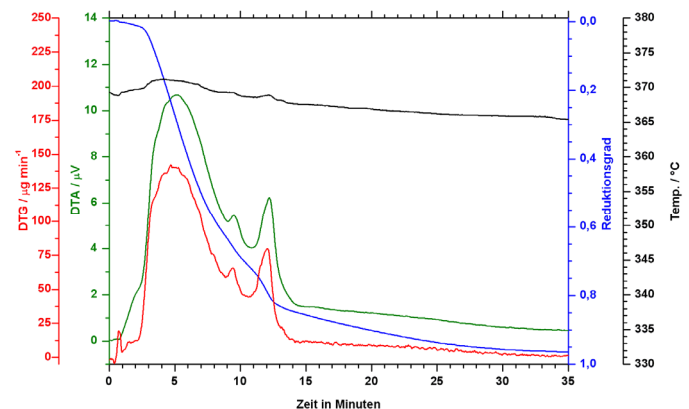


Abbildung 5.2-6: Reduktion von 10 mg Cu_2O bei 370 °C mit 4% (LL^{-1}) H_2 . Auch hier ist die Reduktion unterhalb eines Reduktionsgrades von 0,6 von Schubartigen Massenabnahmen gekennzeichnet.

Diskussion der Reduktion von Cu_2O :

Schaut man sich die Messungen an, kann man bei jeder Messung drei Bereiche erkennen. Nach einer Induktionsphase verläuft die Reduktion schnell bis etwa ein Reduktionsgrad von 0,7 erreicht ist. In diesem Bereich ist das Oxid für das Gas gut zugänglich, sodass eine schnelle Reduktion möglich ist. Oberhalb eines Reduktionsgrades von 0,7 verläuft die Reduktion drastisch langsamer, was ein Hinweis darauf sein könnte, dass die tieferen Schichten der Oxidschüttung vom Gas nicht oder nur schlecht erreicht werden. Hier spielen vermutlich Poren- oder Festkörperdiffusionen eine Rolle. Weiter fällt in Abbildung 5.2-5 ein unterschiedlicher

Reduktionsverlauf zwischen 380 °C und den tieferen Temperaturen auf. Bei tieferen Temperaturen besteht eine Induktionsphase, in der nahezu nichts passiert. Dann beschleunigt sich die Reduktion recht schnell. Bei 380 °C setzt die Reduktion früher ein, verläuft jedoch zunächst langsamer als bei tieferen Temperaturen, beschleunigt sich aber immer mehr. Es ist deutlich ein autokatalytischer Verlauf der Reduktion zu erkennen. Dieses veränderte Reduktionsverhalten steht vermutlich in Verbindung mit dem thermodynamischen Phasenübergang der Kupferoxide bei etwa 375 °C, siehe Abbildung 3.1-4. Das Cu₂O könnte temperaturabhängig zu Cu und CuO disproportionieren und somit den Reduktionsverlauf beeinflussen. Der Versuch einer Entfaltung lieferte nur unbefriedigende Ergebnisse.

Die auftretenden Schwankungen im Reduktionsverhalten bei hohen Reduktionsgraden können mehrere Ursachen haben. Zum einen können die in der Literatur erwähnten Suboxide als Zwischenprodukte auftreten (Kapitel 3). Die hohe Anzahl der Schwankungen insbesondere in Abbildung 5.2-4 sind damit aber nur schwer erklärbar. Weiter wäre es möglich, dass sich bei der Reduktion kleine Risse in der Oberfläche bilden, da das Volumen von Cu₂O zu Cu um 40 % abnimmt (Kapitel 3.1). Durch diese Risse könnte das Gas tiefer in die Schüttung eindringen und die Reduktion kurzzeitig beschleunigen. Dagegen spricht aber die Regelmäßigkeit der Schübe. Eine weitere Möglichkeit wären Wechselwirkungen zwischen tieferen noch nicht reduzierten Oxidschichten und der Oberfläche. Die Oberfläche der Schüttung wird durch den Wasserstoff zum Metall reduziert. Dies könnte zu einer verminderten Adsorption von Wasserstoff oder zu einer metallischen Barriere für den Wasserstoff führen, sodass sich die Reduktion verlangsamt. Mit einer Reoxidation durch Sauerstoff aus den tieferen Schichten könnte die Behinderung des Wasserstoffs wieder aufgehoben und die Reduktion beschleunigt werden. Mit abnehmendem Sauerstoffvorrat nehmen die Schwankungen ab.

5.3 Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff

5.3.1 Aktivierung der Kupfer-Katalysatoren

Die Oxidation von Wasserstoff mit Sauerstoff ist die einfachste Modellreaktion. Mit der Einführung der katalysierten Oxidation von Wasserstoff wurden in der TG/DTA-Anlage zunächst einige Vorversuche durchgeführt. Hierbei sollten vor allem Informationen in Bezug auf Blindreaktionen und das Aktivierungsverhalten des Katalysators in Abhängigkeit verschiedener Reaktionsparameter wie Temperatur und Gasphasenzusammensetzung gesammelt werden.

Die Versuche erfolgten mit 3 bzw. 4 % (L L^{-1}) Wasserstoff sowie verschiedenen Sauerstoffgehalten bei 325 bis 410 °C. In dieser Arbeit werden nur die wichtigsten Messungen behandelt.

Blindreaktionen waren durch die weitgehende Inertisierung des Ofenraums mit Aluminiumoxid zu vernachlässigen. Die Messung in Abbildung 5.3.1-1 soll die Eigendynamik des Katalysators bei seiner Aktivierung aufzeigen. Der metallische Katalysator wurde bei 380 °C einer Reaktionsgas-mischung bestehend aus 4 % (L L^{-1}) Wasserstoff und 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff in Stickstoff ausgesetzt.

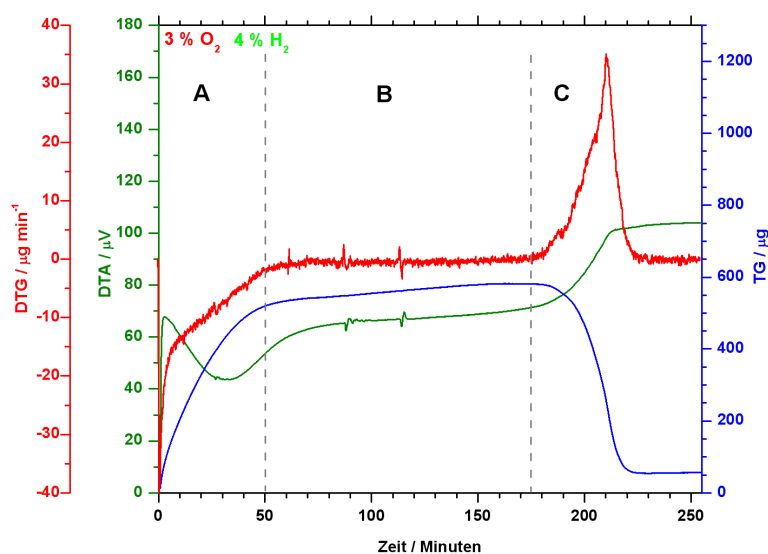


Abbildung 5.3.1-1: Thermogramm einer Reaktionsphase bei 380 °C mit einer Einwaage von 15 mg Kupfergieß. Während der Reaktionsphase wurde konstant 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff und 4 % (L L^{-1}) Wasserstoff eindosiert.

Zunächst oxidiert sich der Katalysator bei 380 °C innerhalb von 50 Minuten hoch. Dies ist mit einer deutlichen Aktivitätsabnahme verbunden (Phase A). Anschließend nimmt die Masse nur noch geringfügig zu und die Aktivität kehrt wieder auf das Niveau wie zu Beginn der Oxidation zurück (Phase B). Nach etwa zwei Stunden beginnt eine Reduktion mit autokatalytischem Verlauf und einer gleichzeitigen Aktivierung, obwohl die Eduktgas-mischung mit einem Sauerstoffüberschuss von 50 % oxidativ ist (Phase C). Zu beachten ist aber, dass die Reduktion nicht vollständig erfolgt. Der Katalysator erreicht seine dauerhafte Aktivität erst nach über drei Stunden.

Diskussion von Abbildung 5.3.1-1

Das DTA-Signal wird im Wesentlichen durch die katalytische Reaktion bestimmt, wie ein Vergleich mit der reinen Oxidation oder Reduktion zeigt (siehe Kapitel 5.1 und 5.2). Der Katalysator besitzt von Beginn an eine Grundaktivität, die aber in Phase A durch die Oxidation verringert wird. Die Bildung von Kupferoxid führt also zunächst zu einer teilweisen Deaktivierung des Katalysators. Verlangsamt sich die Oxidmassenzunahme (Übergang von Phase A nach B) nimmt die Aktivität wieder zu. Möglicherweise behindert das Kupferoxid eine weitere Oxidation bzw. Sauerstoff-Adsorption. Infolge dessen könnte die Anzahl von Plätzen für die Wasserstoffadsorption oder von Reaktionszentren wieder zunehmen, was zur Aktivitätszunahme führt. In der Phase B nehmen sowohl die Masse als auch die Aktivität über einen Zeitraum von ca. zwei Stunden nur geringfügig zu. In dieser Phase ist aber vermutlich die Herausbildung der Prozesse oder Eigenschaften angesiedelt, welche die Phase C initiieren. Erst drei Stunden nach Reaktionsbeginn fängt der Katalysator an sich voll zu aktivieren, was mit einer Reduktion mit autokatalytischem Verlauf verbunden ist. Der Katalysator reduziert sich aber nicht vollständig, sodass für die Katalyse ein teilweise oxidiertes Katalysator essentiell erscheint.

In Abbildung 5.3.1-2 wurde für einen CP-Versuch der Katalysator bei 410 °C zunächst mit 8 % (L L⁻¹) Sauerstoff oxidiert und anschließend wurde auf Reaktionsgas geschaltet. Die Reaktion erfolgte mit 3 % (L L⁻¹) Wasserstoff sowie in den ersten 40 Minuten mit 5 % (L L⁻¹) Sauerstoff und dann mit 4 % (L L⁻¹) Sauerstoff. Bei 4 % (L L⁻¹) Sauerstoff fängt der Katalysator an sich zu reduzieren (Phase A), obwohl im Eduktgas ein Sauerstoffüberschuss von 166 % vorliegt. Nach etwa zwei Stunden aktiviert sich der Katalysator (Phase B). Die Reduktion setzt sich für etwa 50 Minuten langsamer fort, um dann in eine Oxidation überzugehen (Phase C).

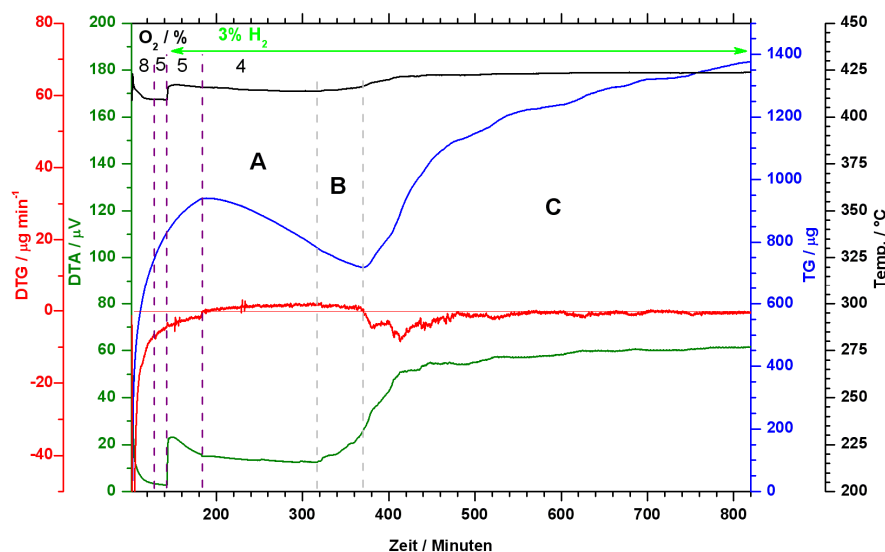


Abb. 5.3.1-2: CP-Reaktion von 15 mg Cu (mesh 40) bei 410 °C. Nach einer Oxidationsphase erfolgt die Reaktion bei 3 % (L L⁻¹) Wasserstoff und zunächst 5 % (L L⁻¹) Sauerstoff, anschließend bei 4 % (L L⁻¹) Sauerstoff.

Diskussion von Abbildung 5.3.1-2

Bei dieser Messung sind das Sauerstoff/Wasserstoff-Verhältnis und damit auch die Oxidmasse deutlich höher als in Abbildung 5.3.1-1. Dies macht sich vor allem in Phase A in einer geringen Aktivität bemerkbar. Der Katalysator beginnt sich aber bereits ohne Änderung der Aktivität zu reduzieren. Erst zwei Stunden nach dem Sauerstoffsprung beginnt sich der Katalysator in Phase B ähnlich wie in Phase C der Abbildung 5.3.1-1 auch zu aktivieren. Aber anders als dort reduziert sich der Katalysator nicht, sondern die Aktivierung scheint den Einbau von Sauerstoff in den Katalysator zu beschleunigen. Für die Aktivierung scheint eine Reduktionsphase notwendig zu sein. Es ist aber wohl nicht notwendig, dass sich der Katalysator für die Aktivierung weitgehend reduziert. Der Oxidationsgrad scheint jedoch direkten Einfluss auf die Stabilität der Aktivität zu haben. Der reduzierte Katalysator ist stabiler als der oxidierte Katalysator, dessen Aktivität Schwankungen aufweist.

Nach der Aktivierung sind an der Katalysatoroberfläche erhebliche Umstrukturierungen festzustellen. Hierbei sind besonders am Kupferblech die Auswirkungen der Wasserstoffkrankheit (siehe Kapitel 3.4, [Gme1958]) zu sehen. Dabei diffundiert Wasserstoff in den Kupferfestkörper und reagiert dort mit Sauerstoff zu Wasser. Das Wasser kann sich nicht mehr im Kupfer lösen und reißt entlang der Korngrenzen Kanäle auf und gelangt so an die Oberfläche. Dies ist als Pinholing auf der Kupferoberfläche in Abbildung 5.3.1-3 zu sehen. Über einen Zeitraum von mehreren Tagen bis Wochen wird das Blech in seinem Zusammenhalt so geschädigt, dass es sichtlich zu Pulver zerfällt.

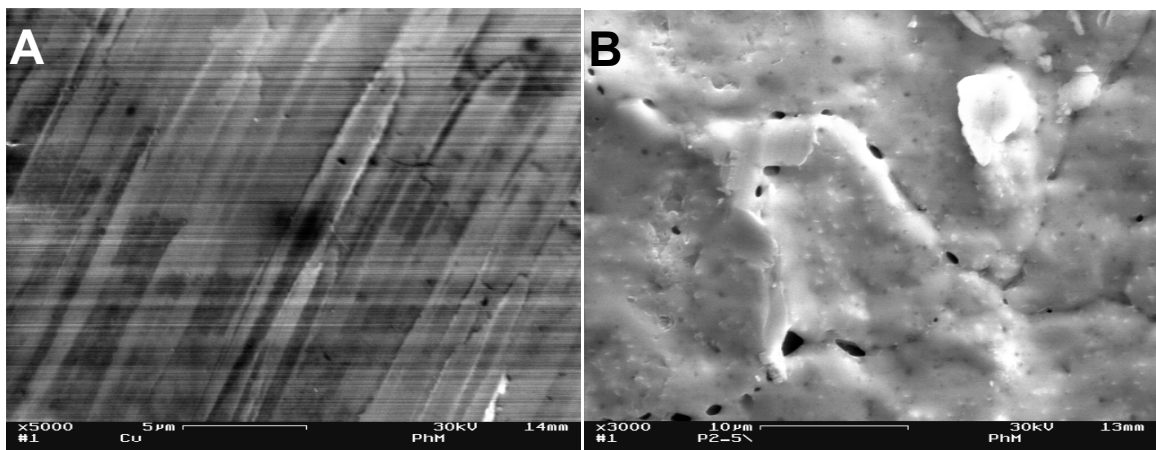


Abbildung 5.3.1-3: Kupferblech vor (A) und nach (B) der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff. Bei B ist entlang der Korngrenzen Pinholing, verursacht durch entweichendes Wasser, zu erkennen.

Die Aktivierung ist mit einem nennenswerten Zeitaufwand verbunden. Weiter ist zu vermuten, dass sie für die Reproduzierbarkeit der Versuche nötig ist. Die in diesem Kapitel aufgeführten Versuche machen deutlich, dass der Aktivierung eine wichtige Rolle zukommt und diese weiter untersucht werden sollte.

5.3.1.1 Aktivierung und Einfahren der Katalysatoren

Vor den CP-Versuchen müssen die Katalysatoren aktiviert und eingefahren werden. Das Verfahren der Aktivierung basiert auf den Ergebnissen der Optimierungsversuche in Kapitel 5.4.1.1 und wurde bereits im Kapitel 4.4.2.1 ausführlich beschrieben. Die Experimente in der TG/DTA-Anlage werden in Messreihen gegliedert, wobei die Temperaturvariation den äußeren Rahmen bildet. Demnach werden die frischen Katalysatoren bei jeder Messreihe (jede Temperatureinstellung von 355, 380 und 410 °C entspricht einer Messreihe) über aufeinanderfolgende Zyklen bestehend aus 40 min Oxidieren (6 % (L L⁻¹) Sauerstoff), 90 min Reaktion (4 % (L L⁻¹) Wasserstoff + 2 % (L L⁻¹) Sauerstoff) und 15 min Reduzieren (4 % (L L⁻¹) Wasserstoff) eingefahren, wie es in Abbildung 5.3.1.1-1 gezeigt ist.

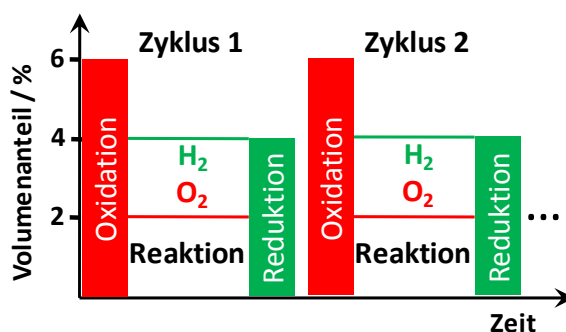


Abbildung 5.3.1.1-1: Aktivierung des Katalysators mit Zyklen bestehend aus 40 min Oxidieren (6 % (L L⁻¹) O₂), 90min Reaktion (4 % (L L⁻¹) H₂ + 2 % (L L⁻¹) O₂) und 15 min Reduktion (4 % (L L⁻¹) H₂).

Die Thermogramme weisen bei allen Temperaturen qualitativ einen ähnlichen Verlauf auf. Abbildung 5.3.1.1-2 zeigt exemplarisch das TG/DTA-Spektrum vom ersten Tag der Aktivierung bei 355 °C. Das Thermogramm beinhaltet insgesamt vier Aktivierungszyklen. Der Katalysator aktiviert sich relativ schnell schon im ersten Zyklus. Die Höhe des DTA-Signals am Ende der Reaktionsphase ändert sich über die weiteren Zyklen hinweg fast nicht mehr und wird deswegen nicht weiter diskutiert.

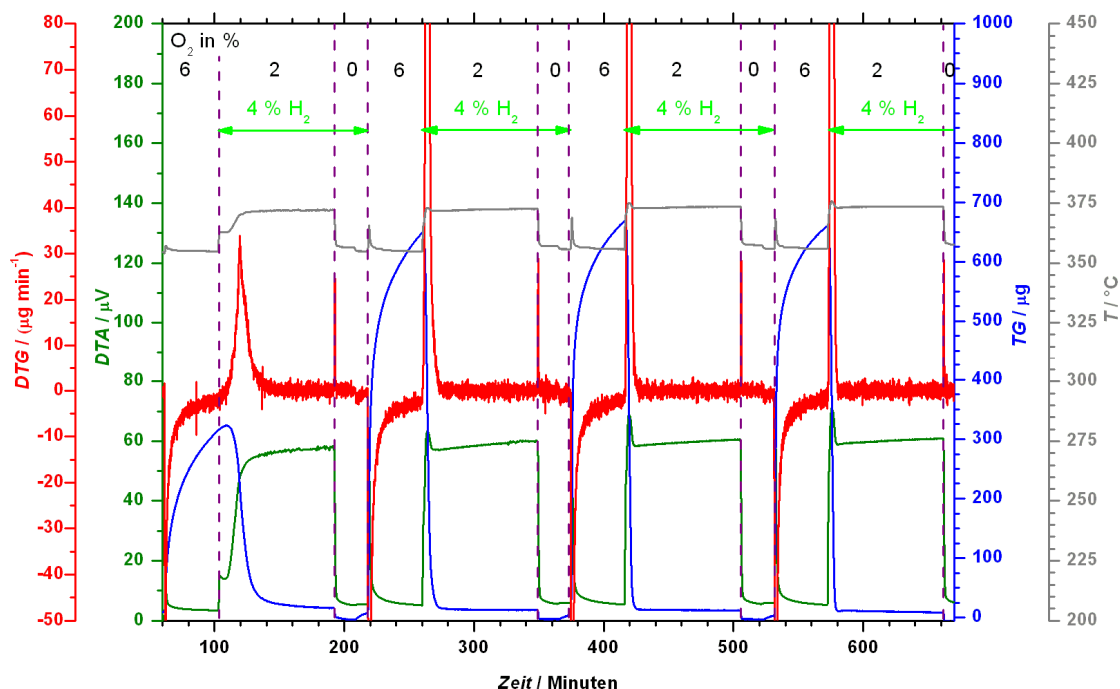


Abbildung 5.3.1.1-2: Thermogramm der Aktivierung von Kupfergrieß vom ersten Tag. Die vier Aktivierungszyklen bestehen je aus einer Sequenz von: Oxidation 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff, 40 min; Reaktion 4 % (LL⁻¹) Wasserstoff und 2 % (LL⁻¹) Sauerstoff, 90 min; Reduktion 4 % (LL⁻¹) Wasserstoff, 15 min und Spülen 100 % (LL⁻¹) Stickstoff, 10 min. Einwaage: 7,6 mg (Kupfer, mesh 40), Volumenstrom: 100 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 355 °C.

Um das Einfahren der Katalysatoren beurteilen zu können, wurde als quantitatives Maß die Massenzunahme (TG-Signal) am Ende der 40-minütigen Oxidationsphase eines Zyklus gewählt. In Abbildung 5.3.1.1-3 wurde diese Massenzunahme in Abhängigkeit von der Zyklusnummer und der Temperatur aufgetragen. Zum besseren Vergleich wurden die Massenzunahmen noch auf 1 mg Katalysator normiert.

Die Kurve bei 355 °C zeigt einen deutlich anderen Verlauf, weil hier zwischen den einzelnen Aktivierungstagen (über Nacht) die Probe zunächst aus Sicherheitsgründen unter Inertgas gehalten wurde. Konstruktionsbedingt können aber über die Ofendichtungen noch Spuren an Sauerstoff in den Ofen diffundieren und den Katalysator anoxidieren. Dies scheint den ersten Zyklus nach der Nacht zu beeinflussen. In der ersten Oxidationsphase nach der Nacht wurde der Katalysator sichtlich weniger oxidiert. Um die Oxidation zu verhindern, wurde während der weiteren Nächte 1 % (LL⁻¹) Wasserstoff zudosiert. Als Resultat lässt sich in den weiteren Einfahrprozeduren im ersten Zyklus nach einer Nacht kein Einbruch der Oxidation mehr feststellen. Wie aus der Abbildung 5.3.1.1-3 ersichtlich ist, wurde am ersten Tag eine unterschiedliche Anzahl an Zyklen gefahren (bedingt durch technische Probleme). Primäres Ziel war es aber, die Katalysatoren zu aktivieren und einzufahren, um dann die CP-Versuche durchführen zu können. Für einen nachträglichen direkten Vergleich des Einfahrverhaltens stand die Anlage nicht mehr zur Verfügung.

Die Massenzunahme durchläuft am ersten Tag der Aktivierung ein Maximum (zweiter oder dritter Zyklus), um dann wieder abzunehmen. Mit zunehmender Anzahl der Zyklen nähert sich die Massenzunahme einem annähernd stationären Wert (angedeutet durch die waagrechten gestrichelten Linien). Sobald dieser weitgehend erreicht wurde, galt die Aktivierung als abgeschlossen. Auffällig ist, dass sich der Katalysator gegen Ende der Aktivierung mit steigender Temperatur weniger oxidiert.

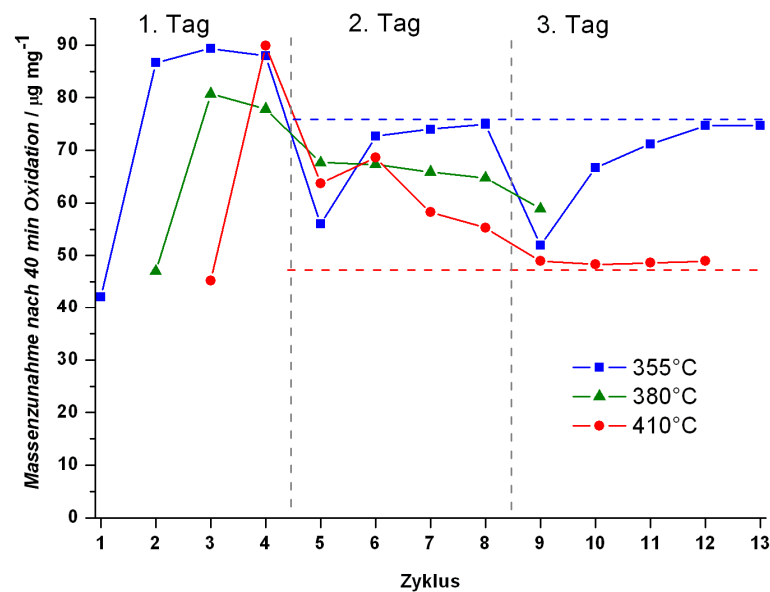


Abbildung 5.3.1.1-3: Auf die Katalysator-Masse normierte Masseänderung von Kupfergrieß am Ende der Oxidation mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff als Funktion der durchgeführten Zyklen während der gesamten Aktivierung. Für die Messreihe bei 355 °C ist die Probe zwischen den Aktivierungstagen mit Inertgas und nicht mit einem reagierenden Gasstrom behandelt worden. Einwaage: 7,6 mg (335 und 410 °C) und 7,7 mg (380 °C), Volumenstrom: 100 ml min^{-1} (STP).

In der Abbildung 5.3.1.1-4 sind Lichtmikroskop-Bilder und REM-Aufnahmen von Ausbauproben des Katalysators vom ersten und vierten Zyklus am Ende der jeweiligen Reaktionsphase ($4 \% (\text{L L}^{-1}) \text{ H}_2 + 2 \% (\text{L L}^{-1}) \text{ O}_2$, 355 °C) zu sehen. Die Aufnahmen machen deutlich, dass die Katalysatorkörner in erheblichem Maße umstrukturiert werden.

Die einzelnen Grießkörner des reinen Kupfergrießes bestehen aus Agglomeraten von uneinheitlichen großen Kupferpartikeln (siehe Abbildung 5.4.1.1-9). Zwischen den Partikeln befinden sich offene Hohlräume und die Partikel sind ebenfalls mit Poren (\varnothing ca. $1 \mu\text{m}$) übersät. Im ersten Zyklus sind die Körner noch als solche zu erkennen. Die Katalysatoroberfläche ist noch relativ glatt und geschlossen. Im vierten Zyklus sind die Körner auf das zwei- bis dreifache aufgequollen. Die Körner haben sich miteinander verbunden. Höhere Vergrößerungen zeigen eine skelettale, schwammartige Struktur. Über die REM-Aufnahmen konnte ein Durchmesser der Strukturen von etwa 500-600 nm gemessen werden.

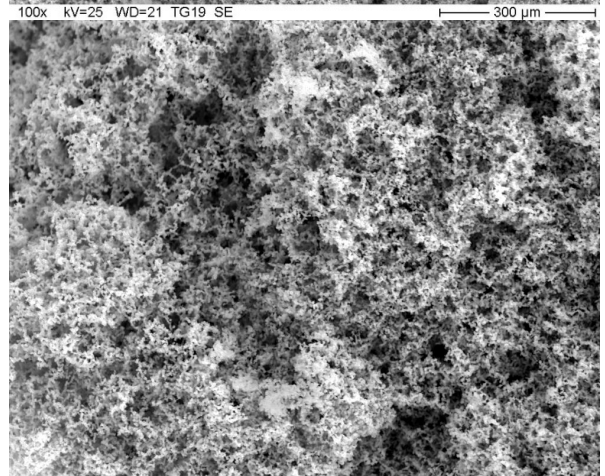
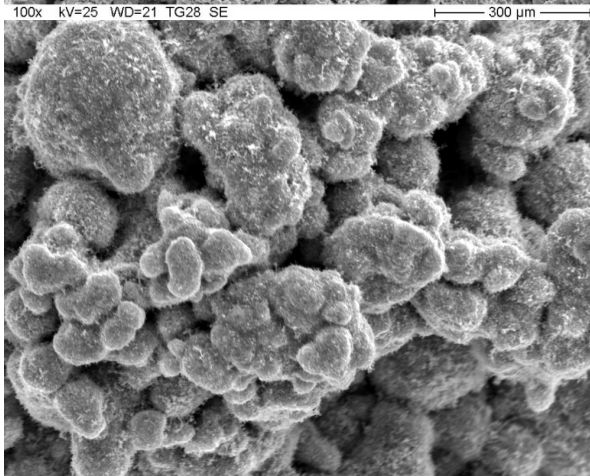
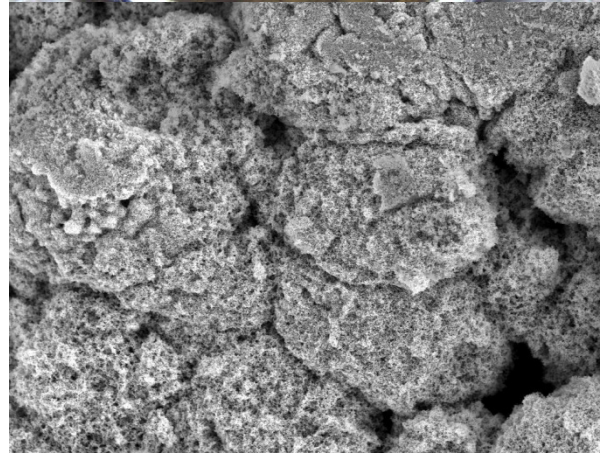
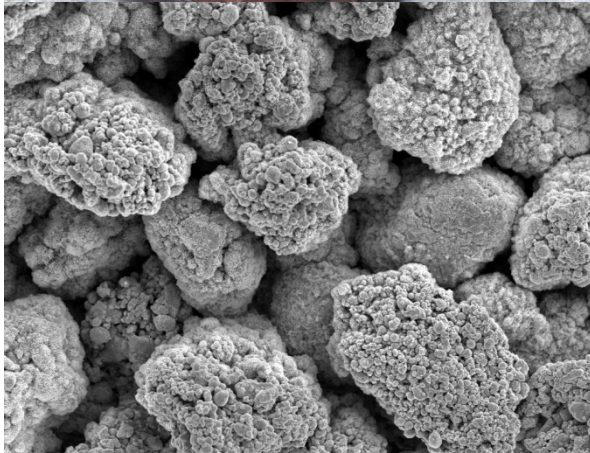
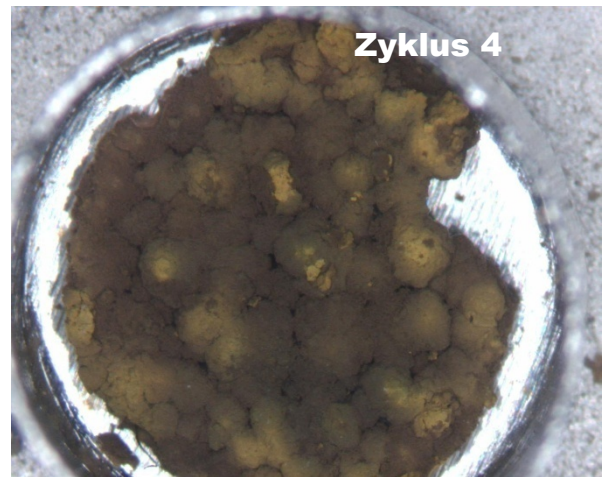
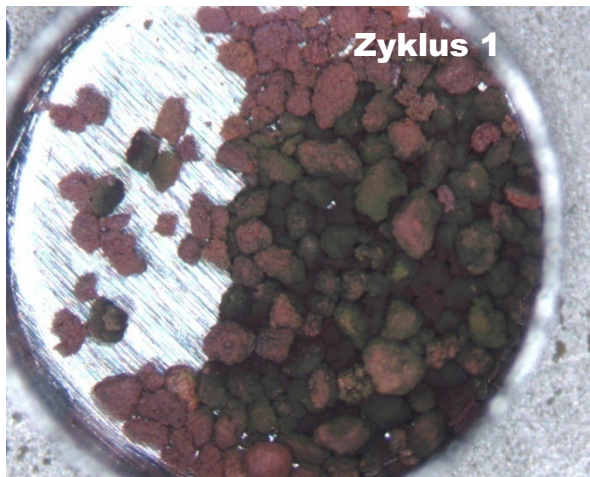


Abbildung 5.3.1.1-4: Katalysator-Ausbauproben am Ende der Reaktionsphase im ersten und im vierten Zyklus. Oxidation 6 % (L L⁻¹) O₂, Reaktion 4 % (L L⁻¹) H₂ + 2 % (L L⁻¹) O₂, Reduktion 4 % (L L⁻¹) H₂, 355 °C, Katalysatormasse 7,5 mg.

Im Folgenden soll untersucht werden, ob das Reduktionsmittel, d. h. Wasserstoff oder Ethanol, einen Einfluss auf das Thermogramm besitzt. Dazu werden die Wasserstoff-Messungen aus diesem Kapitel mit den Ethanol-Messungen aus Kapitel 5.4.1.1 verglichen.

Die Unterschiede sind besonderes im fortgeschrittenen Stadium des Einfahrprozesses zu beobachten. Exemplarisch werden nun die Oxidationsphasen des achten Einfahrzyklus miteinander verglichen, welche in Abbildung 5.3.1.1-5 gegenübergestellt sind.

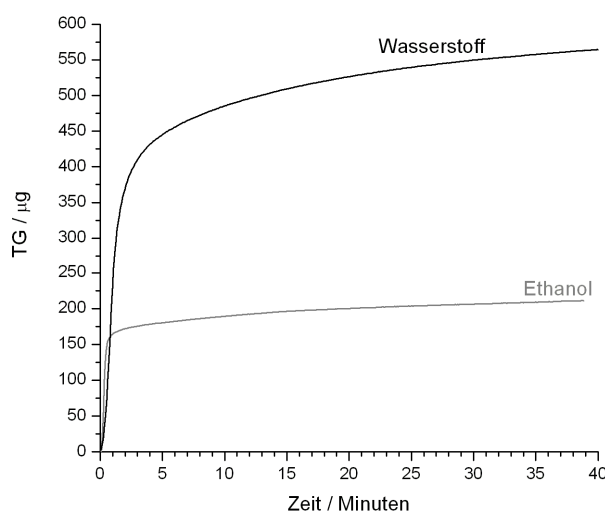


Abbildung 5.3.1.1-5: Vergleich der Oxidationsphasen des achten Einfahrzyklus unter Einsatz von Ethanol bzw. Wasserstoff als Reduktionsmittel. Oxidation 6 % (L L^{-1}) O_2 , 355 °C, Katalysatormasse 7,5 mg, 100 ml min^{-1} (STP).

Während der Oxidationsphase ist zwar kein Reduktionsmittel in der Gasphase vorhanden, aber das Reduktionsmittel beeinflusst während der Reaktions- und Reduktionsphase den Katalysator, sodass indirekt die Oxidation des Katalysators beeinflusst wird.

Der deutlichste Unterschied besteht in der Höhe des Massensignals. Die Massenzunahme bei Wasserstoff ist etwa dreimal so hoch wie bei Ethanol. Auch die Verläufe der Massensignale sind unterschiedlich. Beim Ethanol oxidiert sich der Katalysator schnell auf 150 μg hoch, dann knickt aber die Massenkurve ab und die Masse nimmt nur noch wenig zu (in den letzten 30 min ca. 20 μg). Beim Wasserstoff nimmt die Masse in den ersten beiden Minuten ebenfalls sehr stark zu, dann biegt die Massenkurve relativ langsam ab, d. h. die Änderung der Oxidationsgeschwindigkeit ist nicht so drastisch wie beim Ethanol. Im weiteren Verlauf ist noch eine deutliche Massenzunahme zu verzeichnen (in den letzten 30 min ca. 80 μg).

Diskussion der Aktivierung und des Einfahrens der Katalysatoren mit

Sauerstoff/Wasserstoff:

Wie bereits erwähnt, erfolgten die Experimente dieses Kapitels erst nach den Optimierungsversuchen zur Katalysatoraktivierung in Kapitel 5.4.1.1. Die Kurvenverläufe in Abbildung 5.3.1.1-3 lassen sich in Teilen analog zu den Ethanol-Messungen in Abbildung 5.4.1.1-5 diskutieren. Im ersten Zyklus könnte das inaktive Kupfer für eine anschließende Oxidation im zweiten Zyklus aktiviert werden [Gme1958]. Das Massenmaximum, das meist im zweiten Zyklus erreicht wird, lässt sich vermutlich sowohl auf die Oxidationsfähigkeit der Katalysatoroberfläche (Definition: siehe Kapitel 5.4.1.1, erster Ansatz) als auch auf die Größe der auf dem Kornäußeren und -inneren verfügbaren Katalysatoroberfläche zurückführen. Nach dem Maximum sinkt die Massenzunahme während der Zyklen mit den weiteren Zyklen ab. Dies ist wahrscheinlich auf eine Verringerung der Katalysatoroberfläche zurückzuführen. Die Abnahme der Katalysatoroberfläche ist aber wesentlich geringer als beim Einsatz von Ethanol, wie in den REM-Aufnahmen zu sehen ist. In Abbildung 5.3.1.1-6 wird schematisch eine mögliche Erklärung für die am Kupfergrißkorn ablaufenden Prozesse dargestellt.

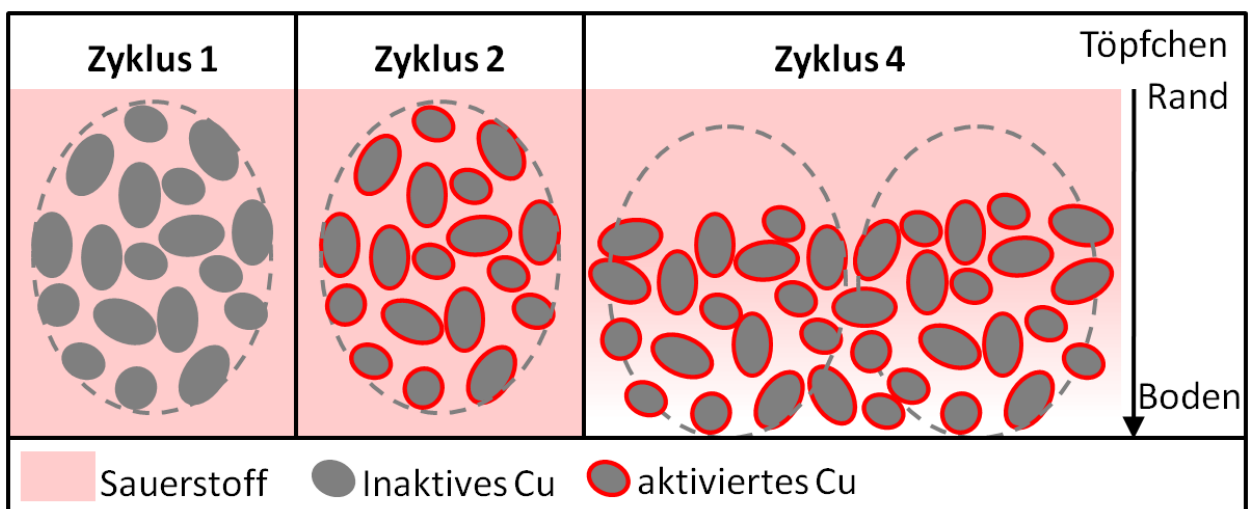


Abbildung 5.3.1.1-6: Schematische Darstellung der am Kupfergrißkorn ablaufenden Prozesse während der Oxidationsphase der einzelnen Zyklen. Die Erklärung ist im Text zu finden.

Wie beim Ethanol auch (siehe Kapitel 5.4.1.1) aktiviert sich das Kupfer für die Oxidation vom ersten Zyklus auf den zweiten Zyklus. Die deutlichsten Unterschiede sind aber im Anschluss festzustellen. Während beim Ethanol die Grißkörner erhalten bleiben und sich deren äußere Oberfläche schließt, scheint sich beim Einsatz von Wasserstoff die Wasserstoffkrankheit auszuwirken, wie es in Abbildung 5.3.1.1-4 gut zu sehen ist. Das Korninnere kann vermutlich nicht sintern, weil der Wasserstoff tief in das Innere diffundieren kann und dort durch die Bildung von Wasser die Hohlräume offen hält. Die Katalysatorkörner quellen auf, wodurch sich zunächst die Oberfläche vergrößert (Zyklus 2 bis 3). Quellen sie weiter auf, schließen sich die

Zwischenräume zwischen den Körnern und mit der Zeit ebnet sich die Oberseite der Schüttung ein, wodurch sich die für das Gas frei zugängliche Katalysatoroberfläche wieder verringert. Die im Töpfchen bodennahen Katalysatorschichten werden so von der Gasphase weitgehend abgeschnitten, wie es in Abbildung 5.3.1.1-6 beim Zyklus 4 zu sehen ist.

Bei 355 °C wurde der Katalysator bei Nacht noch unter Stickstoff gelagert. So wurde die Wasserstoffkrankheit unterbunden und der Katalysator konnte wahrscheinlich teilweise sintern und somit die innere Oberfläche verringern. Dies machte sich am nächsten Tag vor allem im ersten Zyklus in einer verminderten Oxidmasse bemerkbar. In den folgenden Zyklen wurde die Sinterwirkung wieder durch die Wasserstoffkrankheit aufgehoben. Bei den beiden anderen Messungen war über Nacht immer etwas Reaktionsgas anwesend, das die Sinterprozesse verhinderte.

Die Temperaturabhängigkeit der Massenzunahmekurven in Abbildung 5.3.1.1-3 steht mit dem in der Abbildung 3.1-4 diskutierten thermodynamischen Phasendiagramm von Kupfer/-oxid im Einklang, wonach Cu_2O bei Temperaturen über ca. 375 °C stabil und CuO darunter stabil ist. So ist vor allem in späteren Zyklen mit steigender Ofentemperatur während der Oxidationsphasen eine geringere Massenzunahme festzustellen.

Die grüngelbliche Farbe der Katalysatorprobe in Abbildung 5.3.1.1-4 erstaunt etwas, da die reinen thermodynamisch stabilen Kupferoxide schwarz (CuO) und rötlich (Cu_2O) sind [Hol1995]. Farben können durch mehrere Effekte entstehen, wie z. B. durch Adsorption von bestimmten Wellenlängenbereichen oder durch Interferenzen. Einen Hinweis auf die Entstehung der Katalysatorfarben könnten die REM-Aufnahmen liefern. Im ersten Zyklus sind sowohl schwarze als auch rote Katalysatorkörner zu sehen. Die Katalysatoroberfläche ist kaum strukturiert und somit dürften die Farben auf die makroskopische Farben von Cu_2O und CuO zurückzuführen sein. Im vierten Zyklus ist die Katalysatorfarbe gelblich mit Beimischungen von etwas grün, und auf der Katalysatoroberfläche sind Strukturen mit einer Größe von etwa 500 - 600 nm zu finden. Gelbes Licht besitzt eine Wellenlänge von 575 – 585 nm und grünes Licht von 490 - 575 nm. So könnte hier möglicherweise die Farbgebung ein Effekt der Oberflächenstruktur sein, wobei diese Strukturen wie ein unpräzises Reflexionsgitter wirken könnten, welches gelbes und grünes Licht zurückwirft.

5.3.1.2 Einfluss von Wasser auf die Aktivierung und das Einfahren der Katalysatoren

Als weiterer Reaktionsparameter wurde im Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff-System die Zugabe von Wasser in der Gasphase untersucht. Während der Reaktion wird eine deutliche Menge an Wasser produziert. Wasser kann die katalytische Reaktion am Kupfer beeinflussen, indem es die Katalysatoroberfläche belegt oder sogar mit den Katalysatorspezies reagiert. In der TG/DTA konnte nicht nur die Aktivität des Katalysators beobachtet werden, sondern auch, ob sich die Oxidmasse des Katalysators änderte.

Wird nun während des Aktivierungsprozesses 3 % (LL^{-1}) Wasser zudosiert, so macht sich dies sowohl bei der Reaktion als auch bei der Oxidation des Kupfers bemerkbar (Abb. 5.3.1.2-1). Im Vergleich zu den Messungen ohne Wasser ist bei allen untersuchten Temperaturen während der Reaktionsphase bei Anwesenheit von Wasser eine niedrigere Probertemperatur ($\Delta T \approx -4^\circ\text{C}$) und ein kleineres DTA-Signal ($\Delta\text{DTA} \approx -6\ \mu\text{V}$) zu beobachten. Die Zugabe von Wasser dämpft somit leicht die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff am Kupfer.

In Abbildung 5.3.1.2-1 sind die Massenänderungen am Ende der 40 minütigen Oxidationsphase während eines Zyklus in Abhängigkeit von der Anzahl der gefahrenen Zyklen dargestellt.

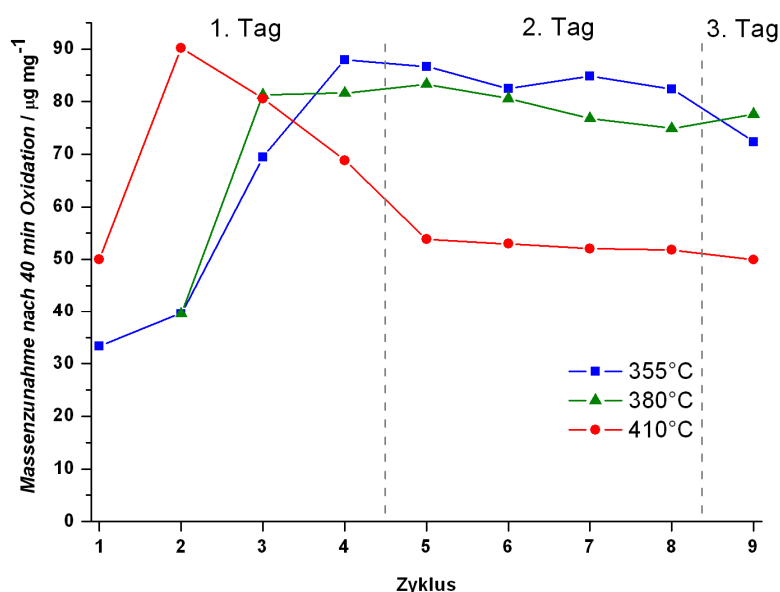


Abbildung 5.3.1.2-1: Auf die Katalysator-Masse normierte Masseänderung von Kupfergrieß nach dem Oxidieren mit 6 % (LL^{-1}) Sauerstoff als Funktion der durchgeführten Zyklen während der gesamten Aktivierung und unter Zudosieren von 3 % (LL^{-1}) Wasser. Einwaage: 7,6 mg (355 °C), 7,7 mg (380 °C), 7,5 mg (410 °C), Volumenstrom: $100\ \text{ml min}^{-1}$ (STP).

Wie bei den Messungen ohne Wasser durchschreitet die Massenänderung erneut zu Beginn der Aktivierung ein Maximum, um dann bei 355 und 380 °C nur leicht abzunehmen. Hierbei ist aber im Vergleich zu den Messungen ohne Wasser eine deutlich höhere Massenzunahme zu verzeichnen. Bei 410 °C wird eine deutliche Abnahme der Masse nach dem Maximum bis zum

Beginn des zweiten Tages beobachtet. Danach bleiben die Werte nahezu konstant und liegen in etwa auf der Höhe wie bei den Messungen ohne Wasser. Bei 355 °C (blaue Kurve) ist auffällig, dass bei der Oxidation mit feuchtem Sauerstoff das Maximum erst im vierten Zyklus (siehe Abbildung 5.3.1.2-1) erreicht wird, während in trockenem Sauerstoff nur zwei Zyklen benötigt werden (siehe Abbildung 5.3.1.1-3).

Diskussion der Aktivierung in Anwesenheit von Wasser:

Für die Aktivitätsabnahme und die Massenzunahme wären zwei Erklärungen möglich. Die einfachste Variante wäre eine Adsorption von Wasser auf der Katalysatoroberfläche. Das adsorbierte Wasser verdrängt die Edukte von der Katalysatoroberfläche, wodurch weniger umgesetzt werden kann und die Aktivität sinkt. Die Zunahme an Masse könnte ebenfalls auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen sein. Alternativ könnte die Anwesenheit des Wassers im Eduktstrom einen Einfluss auf die Stabilität der oxydischen Spezies von Kupfer haben. Es wird vermutet, dass hier zusätzlich zu den Oxiden auch Kupferhydroxide auftreten könnten und für eine höhere Massenzunahme bei der Oxidation sorgen. Bei 410 °C ist das Kupferhydroxid möglicherweise nicht mehr stabil und es wird ein starker Rückgang dieses Intermediates beobachtet.

Weiterhin wird vermutet, dass durch das Wasser bei 355 °C zu Beginn eine Art Passivierung der Kupferoberfläche eintritt und deswegen die Oxidation langsamer erfolgt.

5.3.2 Transiente Kinetik-Experimente: CP-Reaktionen

In den vorherigen Kapiteln wurden die Aktivierung und das Einfahren der Katalysatoren beschrieben. Im Anschluss an die Aktivierung und das Einfahren folgen die konzentrations-programmierten (CP)-Reaktionsversuche, wie in Abbildung 5.3.2-1 dargestellt.

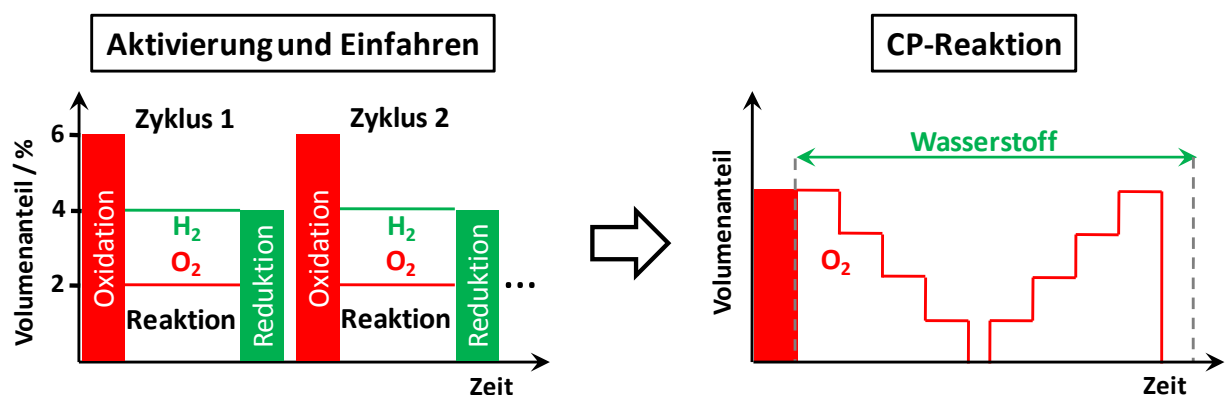


Abbildung 5.3.2-1: Schematische Darstellung der Versuchsreihenfolge. Nachdem die Katalysatoren aktiviert und eingefahren wurden, folgen die CP-Reaktionsversuche.

Das primäre Ziel der CP-Reaktions-Experimente war das Auffinden von Hysteresen in der Katalysatoraktivität. Dafür spielt die Vorgeschichte der Katalysatoren eine entscheidende Rolle, d. h. hier im konkreten Fall wird die Vorgeschichte durch den Sauerstoffpartialdruck bestimmt. Es wurde vermutet, dass der Katalysator ein anderes Aktivitätsverhalten aufweist, wenn man von hohen oder von niedrigen Sauerstoffpartialdrücken kommt. Der Sauerstoffpartialdruck kann wegen der Explosionsgrenzen nicht beliebig erhöht werden, sodass der Katalysator zunächst mit Sauerstoff voroxidiert und erst im Anschluss das Reaktionsgas mit Sauerstoff und Wasserstoff auf den Katalysator geleitet wurde. Bei den CP-Versuchen wurde bei einer konstanten Temperatur die Wasserstoffkonzentration konstant gehalten und die Sauerstoffkonzentration schrittweise zunächst verringert (absteigender Sauerstoff-Ast) und dann wieder erhöht (aufsteigender Sauerstoff-Ast). Die Antwort des Katalysators auf die Konzentrationsänderungen wurde mittels der TG/DTA beobachtet.

Betrachtet man das ganze Reaktionssystem, so können Oxidationen und Reduktionen als untergeordnete Reaktionsmechanismen sowohl gasseitig am Wasserstoff und Sauerstoff als auch am Katalysator erfolgen. Wenn im restlichen Kapitel Oxidationen und Reduktionen behandelt werden, so beziehen sie sich immer auf den Katalysator. Dies ist zum einen darin begründet, dass keine Gasphasenanalytik zur Verfügung stand und zum anderen keine Neben- oder Folgereaktionen in der Gasphase möglich sind. Das einzige Produkt in der Gasphase war Wasser. Beim Katalysator dagegen hat der Oxidationsgrad einen wesentlichen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Eine Beschreibung der Oxidations- oder Reduktionsprozesse am Katalysator ist somit für die Diskussion des Katalysemechanismus unverzichtbar.

In der Abbildung 5.3.2-2 ist das Thermogramm vom Kupfergrieß bei einer Temperatur von 355 °C und einem variierenden H_2/O_2 -Mischungsverhältnis dargestellt. Die Messung wurde über zwei Tage aufgenommen, jeweils einen Tag für die Abwärts- bzw. Aufwärtsstufen. Über Nacht wurde aus Sicherheitsgründen nur 1 % ($L L^{-1}$) Wasserstoff über den Katalysator geleitet. Der Wasserstoff verhindert eine deaktivierende Oxidation des Katalysators mit Spuren an Sauerstoff, der über die Ofendichtungen in den Ofen diffundiert.

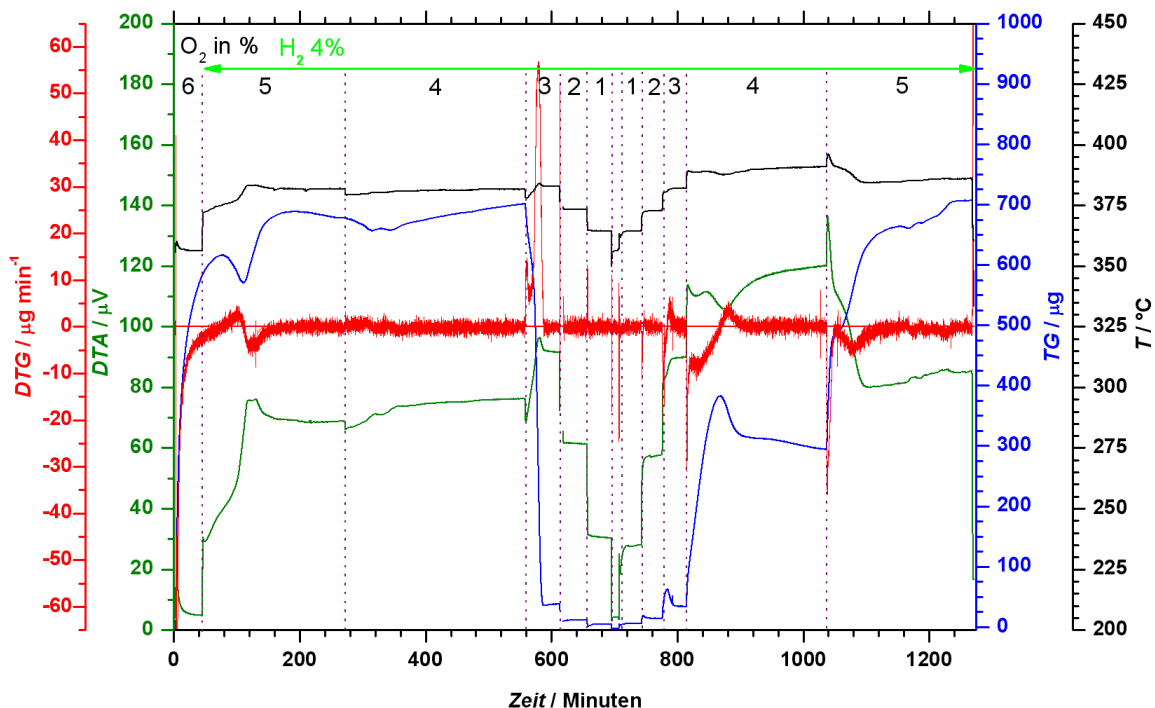


Abbildung 5.3.2-2: Thermogramm eines konzentrationsprogrammierten Versuchs an Kupfergrieß. Nach einer 40 minütigen Oxidation mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 5 % (LL⁻¹) Sauerstoff und 4 % (LL⁻¹) Wasserstoff geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % (LL⁻¹) geändert. Sowohl die Abwärtsstufen als auch die Aufwärtsstufen sind dargestellt. Einwaage: 7,6 mg (Kupfer, mesh 40), Volumenstrom: 100 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 355 °C.

Ergebnisbeschreibung bei absteigenden Sauerstoffkonzentrationen (Abbildung 5.3.2-2):

Bei der Oxidation (6 % (LL⁻¹) O₂) ist eine Zunahme des TG-Signals zu sehen, dessen Verlauf schon im Kapitel 5.2.2 näher erläutert wurde. Nach dieser Oxidation wurde auf ein Sauerstoff/Wasserstoff-Volumenanteilsverhältnis von 5 % : 4 % = 1,25 geschaltet, wodurch sich das DTA-Signal und die Temperatur drastisch ändern. Beide Signale steigen zunächst sprunghaft an und nehmen dann kontinuierlich innerhalb von 80 min zu bis ein Maximum (DTA = 75 μV, 383 °C) erreicht ist. Innerhalb dieser Zeitperiode aktiviert sich der Katalysator. (Das DTA-Signal kann als Maß für die Aktivität des Katalysators angesehen werden). Nach dem Maximum stabilisieren sich die Temperatur und das DTA-Signal auf einen konstanten Wert von 382 °C und 69 μV. Die Masse der Probe steigt anfangs noch an, sinkt zwischenzeitlich auf ein lokales Minimum und beginnt dann erneut anzuwachsen. Nach der Aktivierungsphase stellt sich die Massenzunahme des Kupfers auf einen Wert von ca. 680 μg ein.

Wird nun der Sauerstoffvolumenanteil sprunghaft auf 4 % (LL⁻¹) geändert, so zeigt dies kaum Auswirkungen.

Mit einem Volumenanteil von 3 % (LL⁻¹) Sauerstoff reduziert sich das Kupfer innerhalb von 28 min fast vollständig, wie der Ausschnitt in Abbildung 5.3.2-3 zeigt. Das DTG-Signal weist während dieser Reduktion zwei Peaks und eine Verzögerungsphase von acht Minuten zwischen

den Peaks auf. Beim ersten Peak ist die Massenänderung über drei Minuten nahezu konstant und entspricht mit $50\text{ }\mu\text{g}$ etwa 8 % der gesamten Massenabnahme. Zu Beginn der Reduktion ist im DTA-Signal zunächst eine geringe Deaktivierung des Katalysators zu sehen. Das DTA-Signal steigt aber dann wieder an, durchschreitet zusammen mit dem DTG-Signal ein Maximum und stabilisiert sich anschließend auf $92\text{ }\mu\text{V}$ (Vergleich: $76\text{ }\mu\text{V}$ bei 4 % ($\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$) O_2). Für die Abwärtsstufen ist das DTA-Signal beim Sauerstoff-Wasserstoff-Verhältnis von 3:4 am höchsten und somit der Katalysator am aktivsten. Die Proben temperatur verläuft analog zum DTA-Signal. Bei Volumenanteilen von unter 3 % ($\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$) Sauerstoff wird das Kupfer allmählich zum elementaren Metall reduziert. Das DTA-Signal und die Temperatur nehmen dabei von Schritt zu Schritt ab.

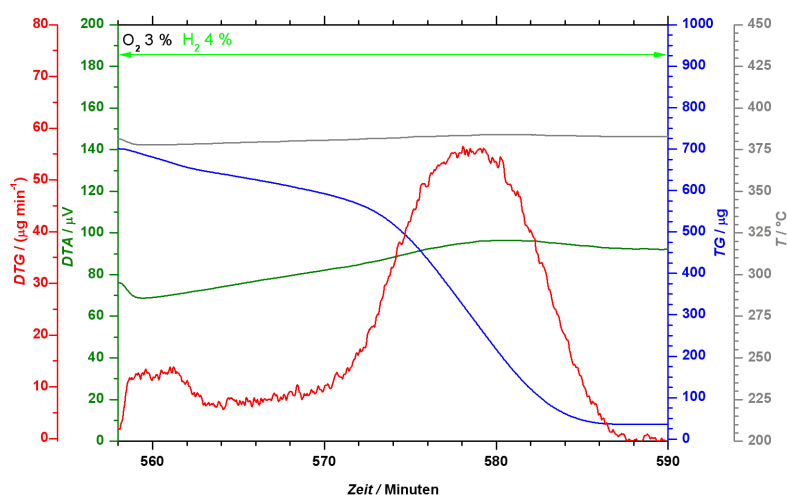


Abbildung 5.3.2-3: Ausschnitt aus Abbildung 5.3.2-2. Bei 3 % ($\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$) O_2 reduzierte sich der Katalysator in zwei Stufen. Einwaage: 7,6 mg (Kupfer, mesh 40), Volumenstrom: 100 ml min^{-1} (STP), Temperatur: $355\text{ }^\circ\text{C}$.

Diskussion, absteigende Sauerstoffkonzentrationen (Abbildung 5.3.2-2 und 5.3.2-3):

Nach dem Umschalten auf Reaktionsgas beginnt die Aktivierungsphase. Durch die steigende Aktivität wird immer mehr Sauerstoff aus dem Katalysator ausgebaut, was nach 30 Minuten zu einer Teilreduktion des Kupfers führt. Nun entstehen möglicherweise wieder metallische Plätze, welche die Adsorption von Edukten und somit die Reaktion fördern. Die Reaktion scheint die Oxidation des Katalysators zu beschleunigen, sodass der Katalysator reoxidiert und die Masse wieder steigt. Es können keine Aussagen getroffen werden, ob es sich hier um Oberflächen- oder Bulkprozesse handelt, weil die hier angewandte Methode dafür nicht sensitiv ist. Auch beim Mischungsverhältnis von eins scheint die Oxidation, welche in Konkurrenz zur Reduktion steht, noch der dominierende Prozess zu sein, weil das Kupfer den oxidierten Zustand beibehält und sich nicht reduziert.

Mit dem Wechsel von 4 auf 3 % ($\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$) O_2 fängt der Katalysator an, sich zu reduzieren, obwohl in der Gasphase in Bezug auf die Reaktionsstöchiometrie noch ein Sauerstoffüberschuss von 50 %

vorliegt. Auf den ersten Blick sind zwei Peaks im DTG-Signal zu sehen, zwischen denen eine Verzögerungszeit von acht Minuten liegt. Im Folgenden wird ein Erklärungsansatz für die Prozesse während der Reduktion des Katalysators erläutert.

Der erste Reduktionspeak ist relativ klein und folgt unmittelbar auf den Sauerstoffsprung. Somit könnte dieser Peak möglicherweise der Reduktion einer dünnen Oxidschicht an der Katalysatoroberfläche zugeordnet werden. Während der anschließenden Induktionsphase könnten sich Katalysatorspezies oder Adsorptionsplätze bilden, welche die Reduktion beschleunigen und eine autokatalytische Reduktion des Katalysators einleiten. Für eine autokatalytische Reduktion werden mindestens drei Spezies benötigt, sodass das DTG-Signal vermutlich aus einer Überlagerung von mehreren Spezies besteht, die aber nicht aufgelöst sind. Die Reduktion ähnelt sehr der Reduktion von Cu_2O in Abbildung 3.6-3 [Wer1997].

Nach der Reduktion nimmt die Aktivität nahezu proportional mit der Sauerstoffkonzentration ab, sodass hier wahrscheinlich der Sauerstoff der begrenzende Faktor ist.

Ergebnisbeschreibung bei aufsteigenden Sauerstoffkonzentrationen (Abbildung 5.3.2-2):

Wird nun der Volumenanteil an Sauerstoff aus dem reduzierenden Gebiet schrittweise erhöht, so werden für die Sauerstoffvolumenanteile von 1 bis 3 % (L L^{-1}) die gleichen Werte für Temperatur, TG-Signal und DTA-Signal wie auf den Abwärtsstufen erreicht. Der Katalysator beginnt mit zunehmendem Volumenanteil an Sauerstoff sich geringfügig zu oxidieren. Während der Oxidation nach jedem Sauerstoffsprung durchläuft das TG-Signal ein Maximum und sinkt dann im Laufe dieses Prozesses auf einen relativ konstanten Wert.

Bei 4 % (L L^{-1}) Sauerstoff ist der Katalysator bei dieser Messung am aktivsten und im Vergleich zu den Abwärtsstufen deutlich aktiver, was am DTA-Signal ($\Delta\text{DTA} = +44 \mu\text{V}$) und der Probertemperatur ($\Delta T = +8 \text{ }^\circ\text{C}$) zu sehen ist.

Das DTG-Signal deutet darauf hin, dass die Oxidation des Katalysators in mehreren Schritten erfolgt. Zu Beginn der Oxidation steigt die Masse kurzzeitig sehr stark an und geht dann in eine langsamere Oxidation über. Die Masse durchläuft ein Maximum ($380 \mu\text{g}$) und stabilisiert sich schließlich auf etwa $300 \mu\text{g}$ (zum Vergleich in den Abwärtsstufen: ca. $700 \mu\text{g}$). Während das TG-Signal das Maximum durchschreitet, befindet sich das DTA-Signal in einem Minimum, steigt aber dann wieder an und erreicht letztlich einen relativ stationären Wert.

Mit dem Sprung auf 5 % (L L^{-1}) Sauerstoff wird das Kupfer oxidiert. Die Oxidation setzt sich auch hier aus zwei Schritten zusammen. Im ersten Schritt ist wieder eine kurzzeitige aber sehr starke Oxidation zu sehen, die dann im zweiten Schritt in eine langsamere, länger anhaltende Oxidation übergeht. Schließlich scheint sich die Masse wie in den Abwärtsstufen auch auf etwa $700 \mu\text{g}$ zu stabilisieren. Die Aktivität nimmt zwar mit dem Sauerstoffsprung deutlich ab, bleibt aber über der in den Abwärtsstufen.

Diskussion, aufsteigende Sauerstoffkonzentrationen (Abbildung 5.3.2-2):

Im aufsteigenden Sauerstoff-Ast fällt auf, dass die Masse nach einem Sauerstoffsprung unter Aktivitätsabnahme überschwingt. Da die genauen Prozesse nicht aufgelöst werden konnten, können zur Erklärung nur Vermutungen angestellt werden. Möglicherweise behindert die durch die höhere Sauerstoffkonzentration ausgelöste Oxidation die katalytische Reaktion durch Belegung von Adsorptionsplätzen, was zu einer Abnahme der Aktivität führen würde. Wie bereits in den Abwärtsstufen zu sehen war, benötigt der Katalysator Zeit, um sich an die neuen Bedingungen anzupassen. In Folge des höheren Sauerstoffangebots könnte die katalytisch aktive Spezies zunehmen und damit auch die Aktivität. Dies würde zu einem höheren Sauerstoffumsatz und zu einer Massenabnahme führen. Nach einiger Zeit (in Abhängigkeit von den Bedingungen) stellen sich relativ stabile Werte (Masse und DTA) ein. Beim Wechsel von 4 auf 5 % (L L^{-1}) O_2 wäre aber dann die Sauerstoffkonzentration so hoch, dass möglicherweise die Adsorptionsplätze dauerhaft belegt werden oder die katalytisch aktive Spezies oxidiert wird, wodurch die Aktivität dauerhaft sinkt und die Oxidmasse bis auf $700 \mu\text{g}$ ansteigt.

Wird nun das DTA-Signal als Funktion des Sauerstoffvolumenanteils (Abb. 5.3.2-4) für die zuvor erläuterte CP-Reaktionsmessung aufgetragen, so lässt sich hier das in den Kapiteln 3.5 und 3.6 diskutierte Hysteresephänomen beobachten. Die Hysterese tritt unter den gegebenen Bedingungen im Bereich des Sauerstoffvolumenanteils von 3 bis 5 % (L L^{-1}) auf.

Die Messung beginnt mit einem Volumenanteil an Sauerstoff von 5 % (L L^{-1}), also im oxidierenden Bereich und wird dann schrittweise erniedrigt. Der Katalysator weist am Anfang eine relativ hohe Aktivität auf, wobei mit abnehmendem Volumenanteil an Sauerstoff die Aktivität noch zunimmt. Die Aktivität des Katalysators bzw. das DTA-Signal durchläuft während der Abwärtsstufen ein Maximum bei 3 % (L L^{-1}) O_2 , um dann sukzessive abzunehmen. Das DTA-Signal zeigt für 1 bis 3 % (L L^{-1}) O_2 eine lineare Abhängigkeit vom Sauerstoffvolumenanteil. Im Bereich von 4 bzw. 5 % (L L^{-1}) O_2 ist diese Abhängigkeit nicht zu beobachten und der Sauerstoffvolumenanteil hat nur einen geringen Einfluss auf die Aktivität.

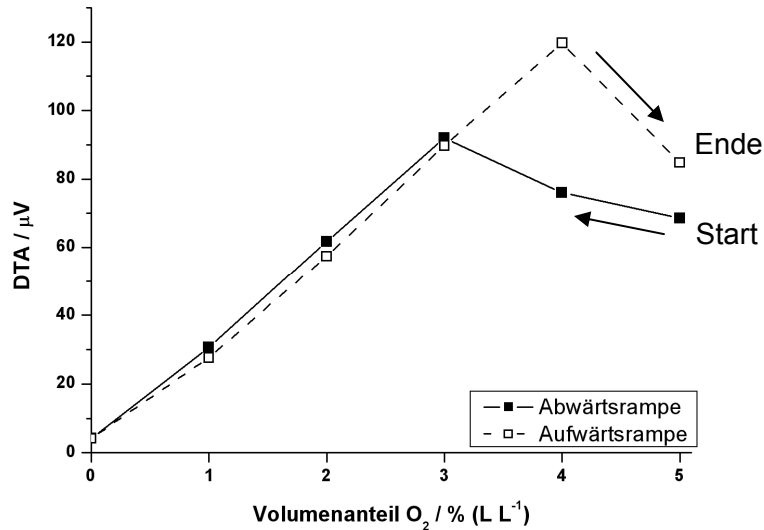


Abbildung 5.3.2-4: DTA-Signal von Cu-Pulver für eine konzentrationsprogrammierte Messung mit einem konstanten Volumenanteil von 4 % (L L⁻¹) H₂ als Funktion des Volumenanteils von Sauerstoff. Einwaage: 7,6 mg (Kupfer, mesh 40), 355 °C, Volumenstrom: 100 ml min⁻¹ (STP).

Wird der Sauerstoffvolumenanteil aus dem reduzierenden Bereich erhöht, so ergeben sich für 1 bis 3 % (L L⁻¹) O₂ annähernd die gleichen Werte für das DTA-Signal wie in den Abwärtsstufen. Die Katalysatoraktivität steigt linear mit zunehmendem Sauerstoffvolumenanteil bis 4 % (L L⁻¹) O₂ an. Auch in den Aufwärtsstufen durchläuft das DTA-Signal ein Maximum, diesmal aber bei einem Volumenanteil von 4 % (L L⁻¹) Sauerstoff. Der Katalysator zeigt an diesem Punkt die höchste Aktivität dieser Messung, während der Katalysator nur partiell oxidiert ist. Wird der Sauerstoffvolumenanteil weiter von 4 auf 5 % (L L⁻¹) erhöht, so nimmt das DTA-Signal ab, der Katalysator erreicht den höchsten oxidierten Zustand für diese Messung und die Hysterese schließt sich. Das Zustandekommen der linearen Abhängigkeit vom Sauerstoffvolumenanteil wird im folgenden Kapitel diskutiert.

5.3.2.1 Einfluss der Temperatur und der Zusammensetzung des Eduktgases

Für die Redox-Katalyse ist es im Allgemeinen wichtig, dass ein Katalysator relativ leicht zwischen unterschiedlichen Oxidationsstufen wechseln kann. Für diese Eigenschaft sind besonders Bereiche interessant, in denen ein Phasenwechsel erfolgt, an dem Katalysatorspezies beteiligt sind. Für ein Katalysatorsystem unter Beteiligung von Kupfer und Sauerstoff hebt sich der Temperaturbereich um 380 °C hervor, da dort ein Phasenwechsel der thermodynamisch stabilen Kupferoxide Cu_2O und CuO zu verzeichnen ist (siehe Abbildung 3.1-4). Über die Temperatur kann Einfluss auf die Phasenzusammensetzung genommen werden, sodass eine Temperaturvariation um 380 °C herum von hohem Interesse ist. Um den Einfluss der Temperatur auf die Reaktion und den Katalysator zu untersuchen, wurden Experimente bei 355, 380 und 410 °C durchgeführt. Wie zuvor erwähnt beziehen sich Reduktionen und Oxidationen stets auf den Katalysator, da bei den Gasen keine Nebenreaktionen vorkommen und über die Gasphase am Reaktorausgang keine Informationen vorliegen.

Die Messung bei 380 °C und 4 % (L L^{-1}) Wasserstoff in Abbildung 5.3.2.1-1 ergibt qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie die Messung bei 355 °C (siehe Abbildung 5.3.2-2). Nach der Oxidation des Katalysators zu Beginn des CP-Experiments zeigt das TG-Signal den gleichen Verlauf wie bei 355 °C. Das lokale Minimum des TG-Signals und die Massenzunahme des Katalysators bei 5 % (L L^{-1}) O_2 ist aber zu höheren Temperaturen hin weniger ausgeprägt. Sowohl für 5 % (L L^{-1}) O_2 als auch für 4 % (L L^{-1}) O_2 behält der Katalysator seinen oxidierten Zustand bei. Zum Ende der Stufe von 4 % (L L^{-1}) O_2 deutet sich eine beginnende, sehr verzögerte Reduktion an. Weiterhin fällt auf, dass sich der Katalysator sich während der Reaktion sowohl bei 5 % (L L^{-1}) als auch bei 4 % (L L^{-1}) O_2 kontinuierlich aktiviert.

Der oxidierte Kupferkatalysator reduziert sich bei 380 °C ebenfalls bei einem Sauerstoffvolumenanteil von 3 % (L L^{-1}). Das DTG-Signal weist auch in diesem Fall zwei Peaks auf, die sich hier aber bereits überlappen. Die Reduktion erfolgt bei 380 °C innerhalb von ca. zehn Minuten (28 Minuten bei 355 °C). Wiederum ist der erste Schritt der Reduktion mit einer Deaktivierung des Katalysators verbunden, wobei im zweiten Schritt der Reduktion die Aktivität sprunghaft ansteigt, um dann einen stationären Wert zu erreichen. Wird der Volumenanteil an Sauerstoff weiter stufenweise verringert, reduziert sich der Katalysator schrittweise bis zum Metall und die Aktivität und die Probertemperatur nehmen ebenfalls sukzessive ab.

In den Aufwärtsstufen oxidiert der Katalysator mit zunehmendem Sauerstoffvolumenanteil. Die Massenzunahme ist aber nicht mehr so ausgeprägt wie bei 355 °C. Ein Vergleich der Messung in Abbildung 5.3.2-2 (355 °C) mit der Messung in Abbildung 5.3.2.1-1 (380 °C) zeigt, dass der Katalysator bei 4 % (L L^{-1}) Sauerstoff das gleiche Oxidationsverhalten sowohl im TG-Signal

(Maximum) als auch im DTA-Signal (Minimum) aufweist. Bemerkenswert ist, dass die Oxidation zunächst eine Deaktivierung des Katalysators bewirkt, dieser sich aber im weiteren Verlauf wieder aktiviert.

Bei 4 und 5 % (L^{-1}) Sauerstoff besitzt der Katalysator im Vergleich zu den Abwärtsstufen wieder eine erhöhte Aktivität (Hysterese). Insgesamt zeigen die Kurven der Aufwärtsstufen bei 380 °C die gleiche Charakteristik, wie sie schon bei 355 °C diskutiert wurden.

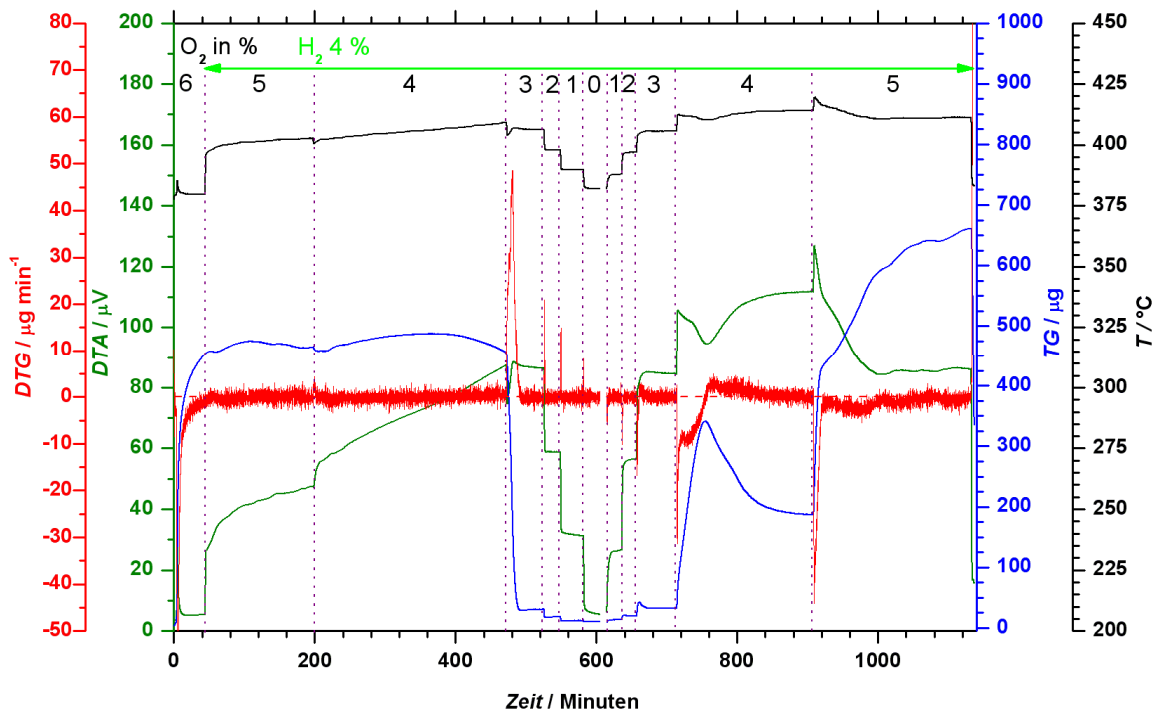


Abbildung 5.3.2.1-1: Thermogramm eines konzentrationsprogrammierten Versuchs an Kupfergrieß. Nach einer 40 minütigen Oxidation mit 6 % (L^{-1}) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 5 % (L^{-1}) Sauerstoff und 4 % (L^{-1}) Wasserstoff geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % (L^{-1}) geändert. Sowohl die Abwärtsstufen als auch die Aufwärtsstufen sind dargestellt. Einwaage: 7,7 mg (Kupfer, mesh 40), Volumenstrom: 100 ml min^{-1} (STP), Temperatur: 380 °C.

Abbildung 5.3.2.1-2 zeigt das Thermogramm für das CP-Reaktionsexperiment bei einer Temperatur von 410 °C. Wird nach dem Oxidieren auf Reaktionsgas geschaltet, dann erscheint bei 5 % (L^{-1}) O_2 die schon diskutierte anfängliche Aktivierungsphase, die auch bei dieser Temperatur ca. 80 Minuten dauert. Es fällt auf, dass die Reduktion des oxidierten Kupfers bei einem Volumenanteil von 4 % (L^{-1}) Sauerstoff beginnt, was sich bei 380 °C schon angedeutet hat. Der Reduktionsvorgang ist am Anfang stark verzögert, beschleunigt sich aber im Verlaufe des Prozesses und erstreckt sich über eine Zeitdauer von etwa 100 Minuten. Das TG-Signal zeigt einen autokatalytischen Verlauf. Weiterhin fällt auf, dass bei 410 °C die Probe im aufsteigenden O_2 -Ast erst bei einem Volumenanteil von 5 % (L^{-1}) Sauerstoff stark an Masse zunimmt bzw. oxidiert wird. Auch hier kann das Hysteresephänomen beobachtet werden.

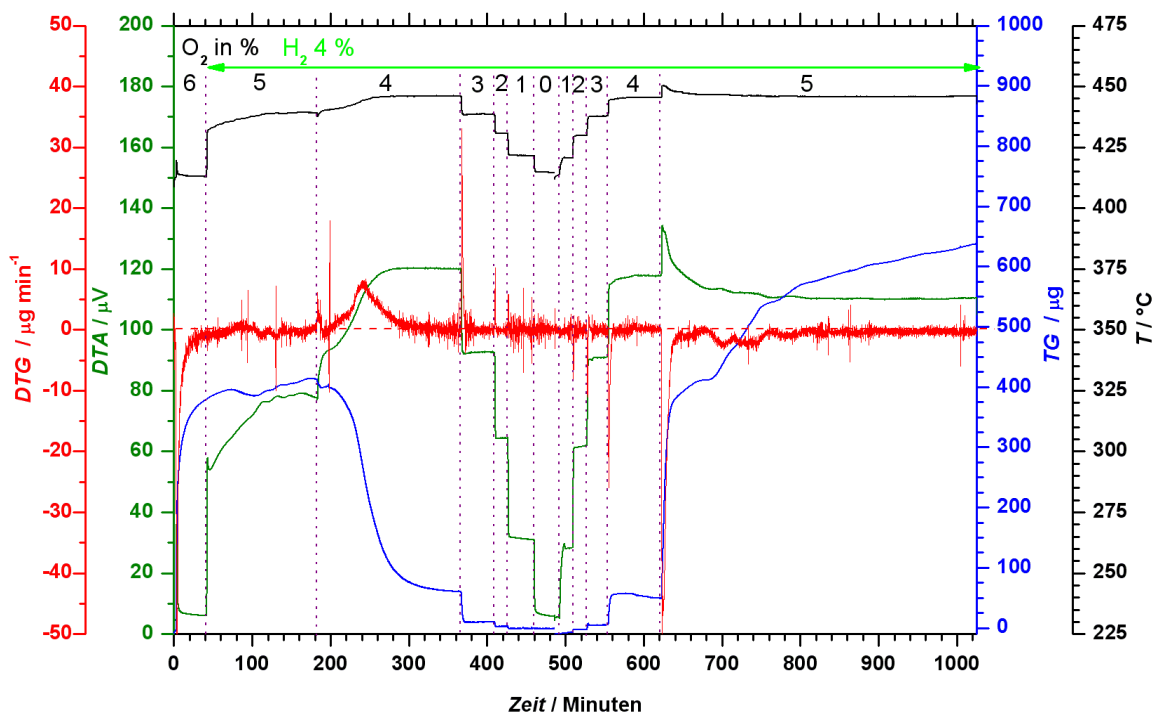


Abbildung 5.3.2.1-2: Thermogramm eines konzentrationsprogrammierten Versuchs an Kupfergrieß. Nach einer 40 minütigen Oxidation mit 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 5 % (L L⁻¹) Sauerstoff und 4 % (L L⁻¹) Wasserstoff geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % (L L⁻¹) geändert. Sowohl die Abwärtsstufen als auch die Aufwärtsstufen sind dargestellt. Einwaage: 7,6 mg (Kupfer, mesh 40), Volumenstrom: 100 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 410 °C.

Abbildung 5.3.2.1-3 zeigt die auftretenden Hysteresen, die aus den konzentrationsprogrammierten Untersuchungen für die drei Temperaturreihen erhalten wurden. In allen drei Fällen weist der Katalysator eine höhere Aktivität auf, wenn dieser aus dem reduzierenden Bereich kommend partiell oxidiert ist, wie in Abbildung 5.3.2.1-4 bei 5 - 6 % (L L⁻¹) O₂ zu sehen ist.

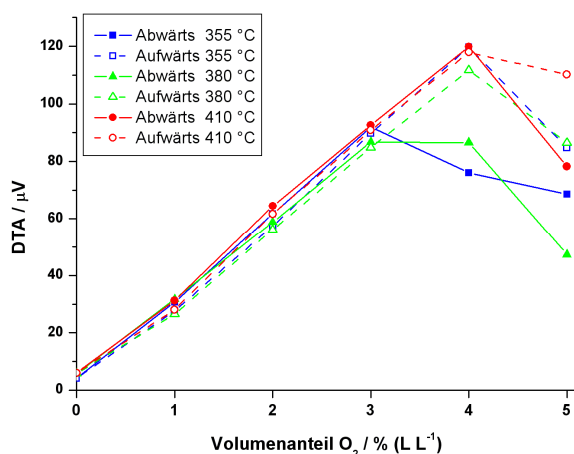


Abbildung 5.3.2.1-3: DTA-Signal von Kupfergrieß während einer konzentrationsprogrammierten Messung mit einem konstanten Volumenanteil von 4 % (L L⁻¹) H₂ als Funktion des Volumenanteils von Sauerstoff. Einwaage: 7,6 mg (355 und 410 °C), 7,7 mg (380 °C), Volumenstrom: 100 ml min⁻¹ (STP).

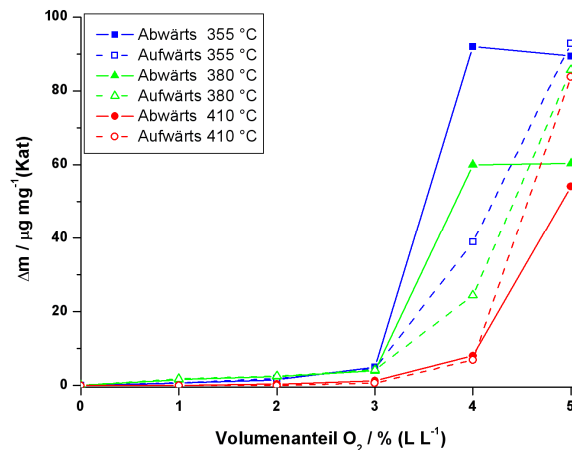


Abbildung 5.3.2.1-4: Auf die Katalysatormasse normierte Massenänderung des Kupfergrießes während der konzentrationsprogrammierten Messungen mit einem konstanten Volumenanteil von 4 % (L L⁻¹) H₂ als Funktion des Volumenanteils von Sauerstoff. Einwaage: 7,6 mg (355 und 410 °C), 7,7 mg (380 °C), Volumenstrom: 100 ml min⁻¹ (STP).

Erstaunlich ist die Tatsache, dass der Katalysator bei den Volumenanteilen von 0 bis 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff in Bezug auf die Aktivität bzw. Wärmeentwicklung nahezu keine Temperaturabhängigkeit aufweist und linear mit dem Sauerstoffvolumenanteil ansteigt. Bei einer Reaktion, die durch die Reaktionskinetik bestimmt wird, sollte eine wesentlich höhere Temperaturabhängigkeit zu finden sein. Die Hysteresen werden mit zunehmender Temperatur zu höheren Sauerstoffvolumenanteilen bzw. zu höheren Sauerstoff-Wasserstoff-Verhältnissen verschoben. Die qualitativen Verläufe der Hystereseschleifen bei 380 und 410 °C entsprechen dem in der Abbildung 5.3.2-4 diskutierten Fall.

In Abbildung 5.3.2.1-5 sind von Messungen mit 3 % (L L^{-1}) H_2 die DTA-Signale und in Abbildung 5.3.2.1-6 die Massensignale als Funktion des Sauerstoffvolumenanteils aufgetragen. Im Unterschied zur Abbildung 5.3.2.1-3 ist der Bereich des Sauerstoffvolumenanteils, in dem Hysteresen auftreten, zu kleineren Werten hin verschoben. Die Hystereseschleifen von 355 und 380 °C liegen sowohl beim DTA- als auch beim Masse-Signal relativ nahe beieinander. Hier schließen sich die Hysteresen bei 4 bis 5 % (L L^{-1}) O_2 . Bei 410 °C ist der Katalysator deutlich aktiver und die Hysterese weitet sich zu höheren Sauerstoffvolumenanteilen noch weiter auf. Bei kleinen Sauerstoffvolumenanteilen zeigt das DTA-Signal auch bei 3 % (L L^{-1}) H_2 eine lineare Abhängigkeit vom Sauerstoffvolumenanteil. Obwohl der Volumenanteil an Wasserstoff von 4 auf 3 % (L L^{-1}) verringert wurde, ist die Steigung des DTA-Signals im linearen Bereich in etwa gleich groß, wie in der Abbildung 5.3.2.1-3.

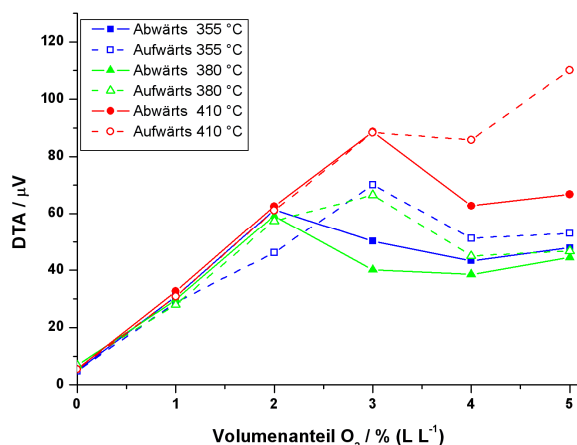


Abbildung 5.3.2.1-5: DTA-Signal von Kupfergrieß während einer konzentrationsprogrammierten Messung mit einem konstanten Volumenanteil von 3 % (L L^{-1}) H_2 als Funktion des Volumenanteils von Sauerstoff. Einwaage: 7,6 mg (355 und 410 °C), 7,7 mg (380 °C), Volumenstrom: 100 ml min^{-1} (STP).

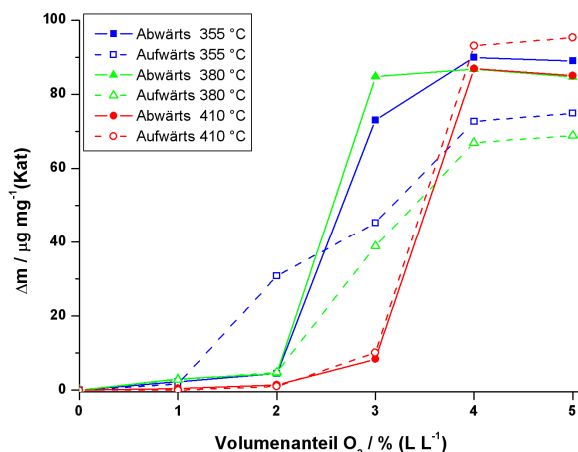


Abbildung 5.3.2.1-6: Auf die Katalysatormasse normierte Massenänderung des Kupfergrießes während der konzentrationsprogrammierten Messungen mit einem konstanten Volumenanteil von 3 % (L L^{-1}) H_2 als Funktion des Volumenanteils von Sauerstoff. Einwaage: 7,6 mg (355 und 410 °C), 7,7 mg (380 °C), Volumenstrom: 100 ml min^{-1} (STP).

Diskussion der Temperaturvariation:

Generell lässt sich feststellen, dass bei allen drei untersuchten Temperaturen qualitativ ein ähnlicher Verlauf gemessen wurde. Zu Beginn jedes CP-Experiments benötigte der Katalysator stets einen Zeitraum von etwa 60 - 80 Minuten, um sich zu aktivieren. Dies ist meist begleitet von einem kurzzeitigen Massenverlust. Bei hohen Sauerstoffvolumenanteilen stabilisiert sich der Katalysator auf eine gewisse Oxidmasse, die aber mit steigender Temperatur abnimmt. Dies könnte im Zusammenhang mit der thermodynamischen Stabilität der Kupferoxide stehen (siehe Abbildung 3.1-4, [Gme1958]), da dies auch bei der Oxidation des Katalysators zu Beginn der CP-Experimente zu beobachten ist. Die durch fallende Sauerstoffvolumenanteile ausgelöste Reduktion des Katalysators verläuft vermutlich über ein bis zwei Zwischenspezies und besitzt in etwa die gleiche Kurvenform wie bei der Reduktion von Cu_2O in Abbildung 3.6-3. Es lassen sich zwei Peaks im DTG-Signal feststellen. Der erste kleinere Peak liegt direkt hinter dem Sauerstoffsprung und der zweite größere Peak erscheint nach einer Induktionszeit. Der zweite Peak zeigt zusammen mit der Induktionszeit einen autokatalytischen Verlauf. Für einen autokatalytischen Verlauf werden aber mindestens drei Spezies benötigt. Dies könnte, wie schon in der Literatur (Kapitel 3.6) erwähnt, auf ein Suboxid als Zwischenstufe hinweisen. Nach der weitgehenden Reduktion verbleiben Reste von Sauerstoff im oder auf dem sehr aktiven Katalysator, was an den Restmassen in den Abbildungen 5.3.2.1-4 und 5.3.2.1-6 zu sehen ist.

Der lineare Verlauf des DTA-Signals lässt auf eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf Sauerstoff schließen ($m = 1$). Trotz einer Konzentrationsänderung von 4 % (L L^{-1}) Wasserstoff auf 3 % (L L^{-1}) ist die Steigung im linearen Bereich bei beiden Konzentrationen identisch. Dies lässt den Schluss zu, dass die Reaktion in diesem Bereich nicht von der Wasserstoffkonzentration abhängt, was eine Ordnung von null bezüglich des Wasserstoffs bedeutet ($n = 0$).

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k[\text{H}_2]^n[\text{O}_2]^m \quad (\text{Glg. 5.3.2.1-1})$$

Die geringe Temperaturabhängigkeit des DTA-Signals im linearen Bereich könnte auf eine Stofftransporthemmung von Sauerstoff aus der Gasphase an die Katalysatoroberfläche hindeuten. Bedingt durch die Reaktion liegt die Proben temperatur über der Ofentemperatur. So betragen bei 4 % (L L^{-1}) Wasserstoff und 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff (Abbildung 5.3.2.1-3) bei einer Ofentemperatur von 355 bzw. 410 °C die Proben temperaturen 385 bzw. 435 °C. Für die Diffusion des Sauerstoffs an die Katalysatoroberfläche sollte die Proben temperatur maßgebend sein. Die Diffusionskoeffizienten sind temperaturabhängig und steigen in etwa proportional zu $T^{1,5}$ [TCh2006]. Legt man die Proben temperaturen für eine Berechnung zu Grunde, so steigen die Diffusionskoeffizienten von 385 auf 435 °C um ca. 11 % an. Vergleicht man dazu die

experimentellen Werte, so nimmt das DTA-Signal von $85 \mu\text{V}$ ($T_{\text{Probe}} = 385 \text{ }^{\circ}\text{C}$) auf $92 \mu\text{V}$ ($T_{\text{Probe}} = 435 \text{ }^{\circ}\text{C}$) zu, was einen Anstieg von 8 % bedeutet. Die temperaturabhängigen Steigerungen der Diffusionskoeffizienten und der DTA-Signale liegen sehr nahe beieinander und unterstützen somit die Vermutung einer Stofftransporthemmung.

Weiter kann man feststellen, dass der Sauerstoffvolumenanteil, bei dem die Reduktion oder die Oxidation des Katalysators beginnt, mit steigender Temperatur etwas größer wird. D. h. zu höheren Temperaturen hin wird der reduzierte Bereich etwas größer. Daraus kann gefolgert werden, dass die Reduktion mit steigender Temperatur stärker beschleunigt wird als die Oxidation. Auch die Hysteresen werden somit zu höheren Sauerstoffgehalten verschoben. Die Hysteresen treten im Übergangsbereich vom reduzierten zum hoch oxidierten Katalysator auf. Im absteigenden Sauerstoff-Ast konnten zwischen dem hochoxidierten und dem reduzierten Katalysator keine mittleren Oxidationsgrade festgestellt werden, d. h. die Reduktion des Katalysators erfolgt auf direktem Wege. Für die Aufwärtsstufen scheint dies nicht der Fall zu sein. Hier ist der Übergangsbereich in Bezug auf den Sauerstoffvolumenanteil breiter und der Katalysator kann auf einen mittleren Oxidationsgrad nivelliert werden, der eine höhere Aktivität ermöglicht. Die Hysterese bei $410 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und 3 % (L L^{-1}) H_2 weicht davon ab, wobei aber die Hysterese nicht geschlossen ist und bei höheren Sauerstoffvolumenanteilen nicht gemessen werden konnte. Somit ist eine weitere Entwicklung des DTA-Signals im Verhältnis zur Masse zu höheren Sauerstoffvolumenanteilen hin nicht abschätzbar. Die Ursache für die Hysterese könnte somit in einem ungleichen Reduktions- bzw. Oxidationsverhalten liegen. Wie bereits in der Literatur (Kapitel 3.2 und 3.3) erwähnt, verläuft die Reduktion von CuO direkt zum Kupfer, während die Oxidation in Stufen über Cu_2O zu CuO erfolgt.

Die theoretisch maximale Oxidmasse (CuO) pro mg Kupfer liegt bei $250 \mu\text{g mg}^{-1}$. Somit würde im hochoxidierten Bereich mit bis zu $100 \mu\text{g mg}^{-1}$ (Kupfer), über den kompletten Katalysator gemittelt, überwiegend Cu_2O vorliegen.

5.3.2.2 Einfluss des Wassers

Wird Wasser mit einem Volumenanteil von 3 % (L L^{-1}) im Eduktstrom während der gesamten Messung zudosiert, dann führt das zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität des Kupfers, die sich in einer Abnahme des DTA-Signals und der Proben temperatur äußert. Dies korreliert mit den im Kapitel 5.3.1.2 diskutierten Ergebnissen.

Abbildung 5.3.2.2-1 zeigt das Thermogramm für das CP-Experiment bei 380 °C, das ein erkennbar anderes Verhalten als das Thermogramm in Abbildung 5.3.2.1-1 (ohne Wasser) aufweist. Die Reduktion des Katalysators setzt hier schon bei einem Volumenanteil von 4 % (L L^{-1}) Sauerstoff ein. Bemerkenswert ist hierbei jedoch, dass sich der Katalysator nicht wie bei den Messungen ohne Wasser fast vollständig reduziert, sondern nur etwa zur Hälfte. Die Reduktion mit einer Dauer von etwa vier Stunden zeigt einen autokatalytischen Verlauf und der Katalysator aktiviert sich dabei. Erst als der Sauerstoff auf 3 % (L L^{-1}) O_2 verringert wurde, reduzierte sich der Katalysator innerhalb weniger Minuten fast vollständig.

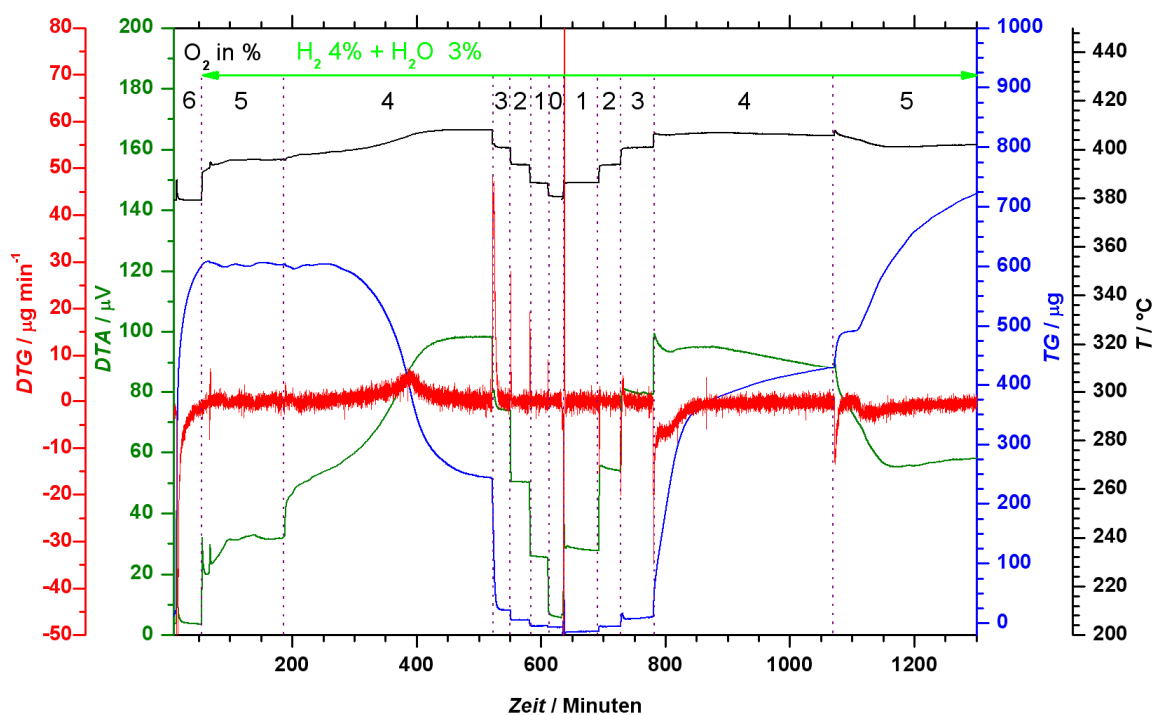


Abbildung 5.3.2.2-1: Thermogramm für einen CP-Versuch an Kupfergrieß mit 3 % (L L^{-1}) Wasser. Nach einer 40 minütigen Oxidation mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff wird auf Reaktionsgas mit 5 % (L L^{-1}) Sauerstoff und 4 % (L L^{-1}) Wasserstoff geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wird sprunghaft um 1 % (L L^{-1}) geändert. Sowohl die Abwärtsstufen als auch die Aufwärtsstufen sind dargestellt. Einwaage: 7,7 mg (Kupfer, mesh 40), Volumenstrom: 100 ml min^{-1} (STP), 380 °C.

In den Abbildungen 5.3.2.2-2 bis 5.3.2.2-5 sind die Verläufe der DTA- und Massen-Signale der Wassermessungen bei verschiedenen Temperaturen und Wasserstoffvolumenanteilen dargestellt.

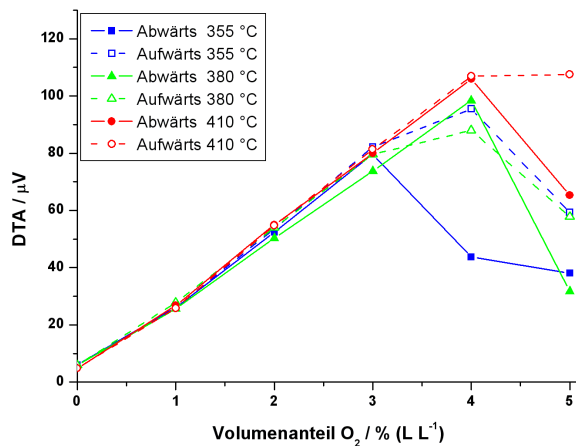


Abbildung 5.3.2.2-2: DTA-Signal als Funktion des Volumenanteils von Sauerstoff während einer konzentrationsprogrammierten Messung mit einem konstanten Volumenanteil von 4 % (L L⁻¹) H₂ und 3 % (L L⁻¹) H₂O. Einwaage: 7,6 mg (355 und 410 °C), 7,7 mg (380 °C), Volumenstrom: 100 ml min⁻¹ (STP).

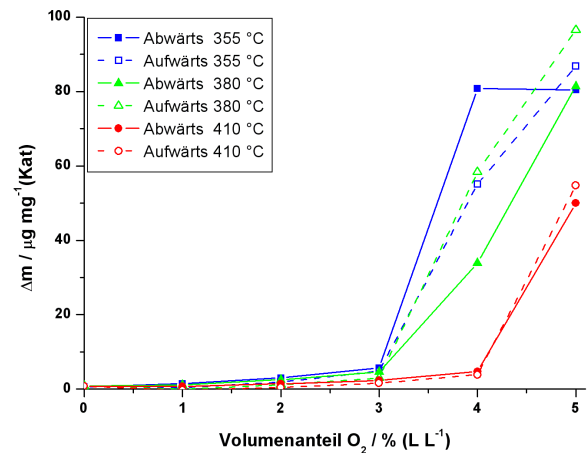


Abbildung 5.3.2.2-3: Auf die Katalysatormasse normierte Massenänderung des Kupfergrießes als Funktion des Volumenanteils von Sauerstoff während der konzentrationsprogrammierten Messungen mit einem konstanten Volumenanteil von 4 % (L L⁻¹) H₂ und 3 % (L L⁻¹) H₂O. Einwaage: 7,6 mg (355 und 410 °C), 7,7 mg (380 °C), Volumenstrom: 100 ml min⁻¹ (STP).

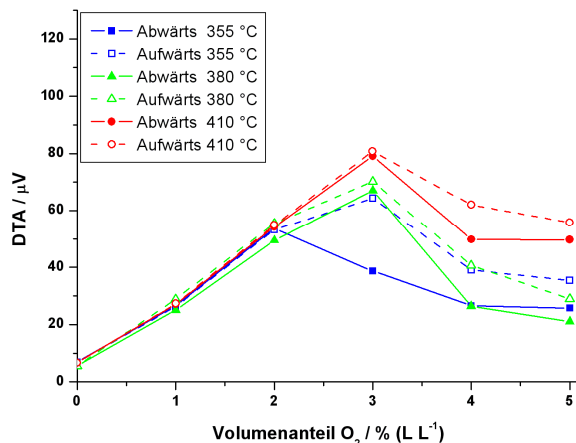


Abbildung 5.3.2.2-4: DTA-Signal als Funktion des Volumenanteils von Sauerstoff während einer konzentrationsprogrammierten Messung mit einem konstanten Volumenanteil von 3 % (L L⁻¹) H₂ und 3 % (L L⁻¹) H₂O. Einwaage: 7,6 mg (355 und 410 °C), 7,7 mg (380 °C), Volumenstrom: 100 ml min⁻¹ (STP).

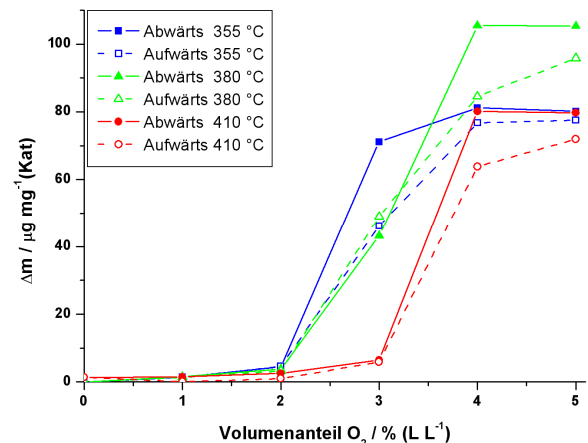


Abbildung 5.3.2.2-5: Auf die Katalysatormasse normierte Massenänderung des Kupfergrießes als Funktion des Volumenanteils von Sauerstoff während der konzentrationsprogrammierten Messungen mit einem konstanten Volumenanteil von 3 % (L L⁻¹) H₂ und 3 % (L L⁻¹) H₂O. Einwaage: 7,6 mg (355 und 410 °C), 7,7 mg (380 °C), Volumenstrom: 100 ml min⁻¹ (STP).

Vergleicht man die Messungen mit und ohne Wasser, so fällt auf, dass die Aktivität durch den Wassereinfluss abnimmt. Bei 4 % (L L⁻¹) H₂ ist durch die Anwesenheit von Wasser nahezu keine Verkleinerung der Hysteresen zu beobachten. Bei 3 % (L L⁻¹) H₂ nähern sich die Aktivitäten von den absteigenden und aufsteigenden Sauerstoffästen deutlich an, sodass die Hysteresen nur noch klein ausfallen. Für die Massekurven lassen sich dagegen keine eindeutigen Tendenzen erkennen. Es ist lediglich eine Verringerung der Abstände zwischen dem absteigenden und dem aufsteigenden Sauerstoffast festzustellen. Erwähnenswert ist jedoch die relativ hohe Oxidmasse

bei 3 % (L L^{-1}) H_2 und 380 °C im Vergleich zu den anderen Temperaturen im selben Graphen als auch im Vergleich zu der Messung ohne Wasser. Insgesamt scheint der Wassereinfluss bei 3 % (L L^{-1}) H_2 stärker hervorzutreten als bei 4 % (L L^{-1}) H_2 .

Diskussion des Einflusses von Wassers auf die katalytische Reaktion:

Diese Ergebnisse machen deutlich, dass eine Wasserdosierung im Eduktstrom einen Einfluss auf die Reaktion und auf den Katalysator hat. Die Absenkung der Wärmetönung der ablaufenden Reaktionen könnte auf zwei Ursachen zurückzuführen sein. Die erste Möglichkeit wäre eine Belegung der Oberfläche mit Wasser, sodass die Edukte etwas verdrängt werden und somit weniger umgesetzt werden können. Weiter wäre es möglich, dass das Wasser zusammen mit Kupferoxiden Kupferhydroxide bildet, die aber eine andere Reaktivität aufweisen wie die Oxide. Diese Kupferhydroxide können auch für die Massenunterschiede verantwortlich sein. Für eine genauere Diskussion fehlen aber weitere Informationen über den Festkörper. Der geringere Wassereinfluss bei 4 % (L L^{-1}) Wasserstoff im Vergleich zu 3 % (L L^{-1}) Wasserstoff könnte daran liegen, dass bei 4 % (L L^{-1}) Wasserstoff mehr Wasser durch die Reaktion gebildet wird. Dieses Reaktionswasser könnte schon einen Teil des Wassereinflusses bewirken, sodass der Effekt einer weiteren Wasserzugabe geringer ausfällt.

5.3.3 SSITKA (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis)

In den vorangegangenen Kapiteln wurde festgestellt, dass die katalytische Aktivität mit dem Oxidationsgrad des Katalysators korreliert. Es bleibt aber die Frage nach der Herkunft des Sauerstoffs offen, der letztlich in der katalytischen Reaktion mit dem Wasserstoff reagiert. So könnte z. B. der Katalysator in erheblichem Maße oxidiert sein, die katalytische Reaktion könnte aber ohne Beteiligung dieser Oxidmasse erfolgen.

Der Sauerstoff kann aus drei unterschiedlichen Quellen stammen, siehe Abbildung 5.3.3-1:

1. Der Sauerstoff aus der Gasphase adsorbiert auf der Katalysatoroberfläche und reagiert dort direkt mit dem Wasserstoff ab. Der Sauerstoff liegt eher physikalisch gebunden vor und die Verweilzeit auf der Katalysatoroberfläche ist kurz.
2. Der Gasphasensauerstoff wird in die oberen, oberflächennahen Katalysatorschichten als Oxid eingebaut und dort gespeichert. Bei der Oxidation des Wasserstoffs wird der Sauerstoff aus diesen oberflächennahen Schichten ausgebaut und der nun im Katalysator fehlende Sauerstoff in weiteren Schritten aus Gasphasensauerstoff wieder regeneriert.
3. Vor allem bei einem höheren Oxidationsgrad könnte Sauerstoff aus dem Katalysator-Bulk eine Rolle spielen. Dieser Sauerstoffspeicher ist nur indirekt für die katalytische Reaktion zugänglich. Er kann aber wesentlich größer sein, als die Speicherkapazität der oberflächennahen Katalysatorschichten.

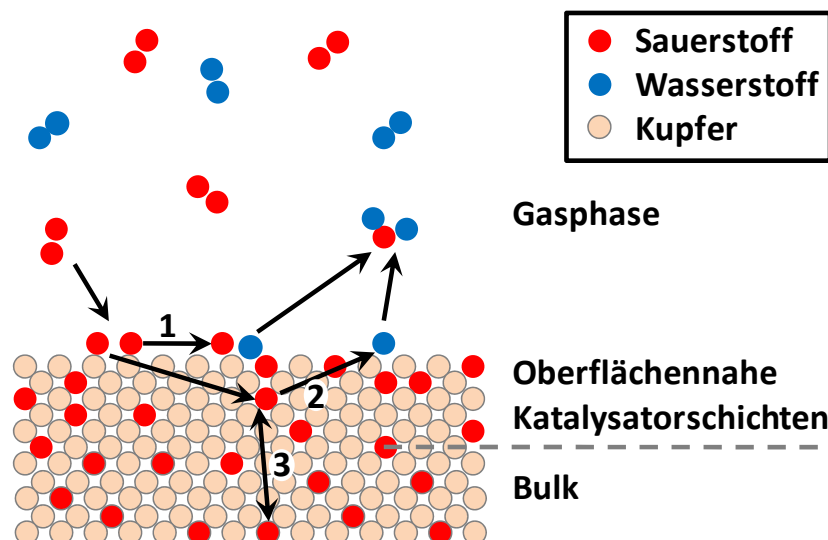


Abbildung 5.3.3-1: Mögliche Sauerstoffquellen für die katalytische Oxidation von Wasserstoff. Bei Weg 1 adsorbiert der Sauerstoff und reagiert direkt mit dem Wasserstoff. Bei Weg 2 bzw. 3 wird der Sauerstoff oberflächennahe bzw. im Bulk zwischengespeichert.

Hierbei spielt vor allem die Kinetik des Ein- und Ausbaus von Sauerstoff und die im Katalysator verfügbare Menge an Sauerstoff eine wichtige Rolle.

Um an diese Informationen zu gelangen, wurde die Technik des transienten Isotopenaustausches unter stationären Bedingungen entwickelt, auch SSITKA (Steady State

Isotopic Transient Kinetic Analysis) genannt. Hierbei wird unter stationären Reaktionsbedingungen über ein Ventil eine Edukt-Komponente durch ein isotoopenmarkiertes Pendant ersetzt. Ist die Differenz der Atommassen in Relation zur Gesamtatommasse gering, so kann ein Isotopeneffekt vernachlässigt werden. Somit bleibt aus chemischer Sicht die Gasphasenzusammensetzung konstant. Aber über ein Massenspektrometer können die Isotope aufgetrennt und somit deren zeitlicher Verlauf verfolgt werden. Bei den Oxidationsexperimenten eignet sich besonders der Austausch von ^{16}O durch ^{18}O .

Die SSITKA-Messungen wurden in der Anlage 1 mit 12,5 mg Kupferblech (3,5 x 5 mm) durchgeführt. Diese ersten Probeversuche sollen eine prinzipielle Eignung des Kupfersystems für diese Methode aufzeigen. Als Reduktionsmittel wurde Wasserstoff gewählt, da hierbei keine Nebenreaktionen auftreten und somit die Anzahl an Gasphasenkomponenten gering ist. Eine Kalibrierung ist für Ethanol-Messungen mit mindestens 23 möglichen Komponenten sehr aufwändig und wäre nur nach intensiver Analyse aller Massenspektren möglich.

Wie bereits in Kapitel 5.3.2 erwähnt, korreliert die Katalysatoraktivität mit dem Oxidationsgrad. Für die SSITKA-Messungen ist der Oxidationsgrad von hoher Bedeutung, aber er kann im Millireaktor außer durch SSITKA-Messungen nur aufwändig und unter Störung des Katalysators durch Titrationsen bestimmt werden. In den TG-Messungen wurde als Maß für die Katalysatoraktivität das DTA-Signal verwendet. Da es bei der Verwendung von Wasserstoff keine Nebenprodukte gibt, ist die Produktion von Wasser proportional zum DTA-Signal. Nun kann man bei verschiedenen Sauerstoffvolumenanteilen die Wasserproduktion im Millireaktor mit den DTA-Signalen vergleichen und somit im Groben auf einen Oxidationsgrad im Millireaktor schließen, wie es Abbildung 5.3.3-2 verdeutlicht.

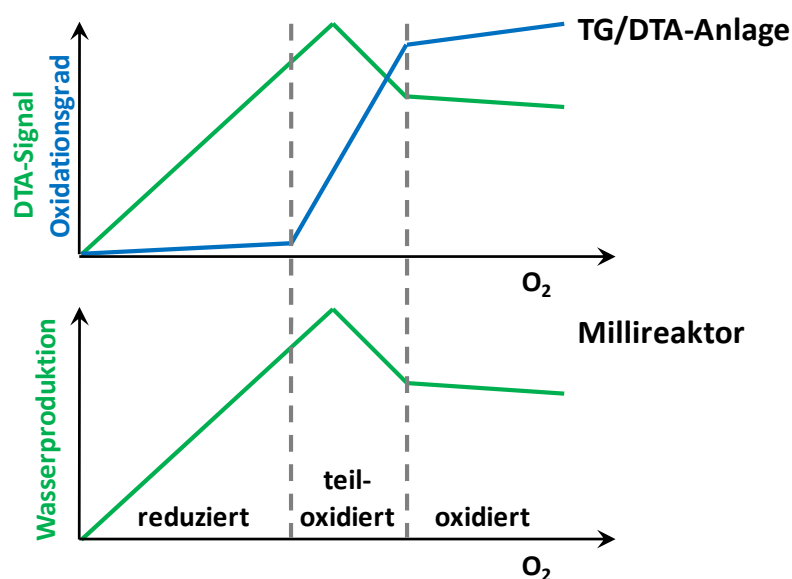


Abbildung 5.3.3-2: Übertragung des Oxidationsgrades in der TG auf den Oxidationsgrad im Millireaktor über die Katalysatoraktivität.

Ziel war es zunächst im Millireaktor Messungen analog zu TG-Messungen (z.B. Abb. 5.3.2-4) zu erhalten und dann SSITKA-Messungen in Sauerstoffbereichen durchzuführen, in denen der Katalysator unterschiedliche Oxidationsgrade und Aktivitäten aufweisen sollte. Auf Grund der apparativen Bedingungen musste die Gasphasenzusammensetzung etwas angepasst werden. So wurde der Wasserstoffvolumenanteil auf 5 % (L L⁻¹) erhöht. Auch der Gesamtvolumenstrom wurde zu Gunsten des Verbrauchs an ¹⁸O₂ auf 20 ml min⁻¹ (STP) reduziert. Die Reaktortemperatur betrug 380 °C. Um die Vorgeschichte zu berücksichtigen, erfolgten die Messungen sowohl im absteigenden als auch im aufsteigenden Sauerstoffast. Eine Messung ist exemplarisch in Abbildung 5.3.3-3 dargestellt. Der Einsatz von ¹⁸O₂ wurde auf 850 Sekunden beschränkt.

Nach dem Austausch von ¹⁶O₂ durch ¹⁸O₂ fällt die H₂¹⁶O-Kurve schnell ab. Unter einem Volumenanteil von etwa 1 % (L L⁻¹) H₂¹⁶O geht die Kurve in ein sehr langsames Sinken über. Für die Auswertung ist es noch notwendig eine Verweilzeitkurve zu bestimmen, um die apparativen Einflüsse zu eliminieren. Die Verweilzeitkurve wird aus dem ¹⁶O₂-Signal gewonnen. Aus den Integralen der Wasserkurven (abzüglich der Verweilzeitkurve) kann die ausgebaute Menge an Sauerstoff bestimmt werden. Der Verlauf des Wasserstoffsignals beweist, dass der Austausch ohne eine erkennbare Störung erfolgt ist. Die Sauerstoff- und Wasserkurven wurden zur Kontrolle aufsummiert.

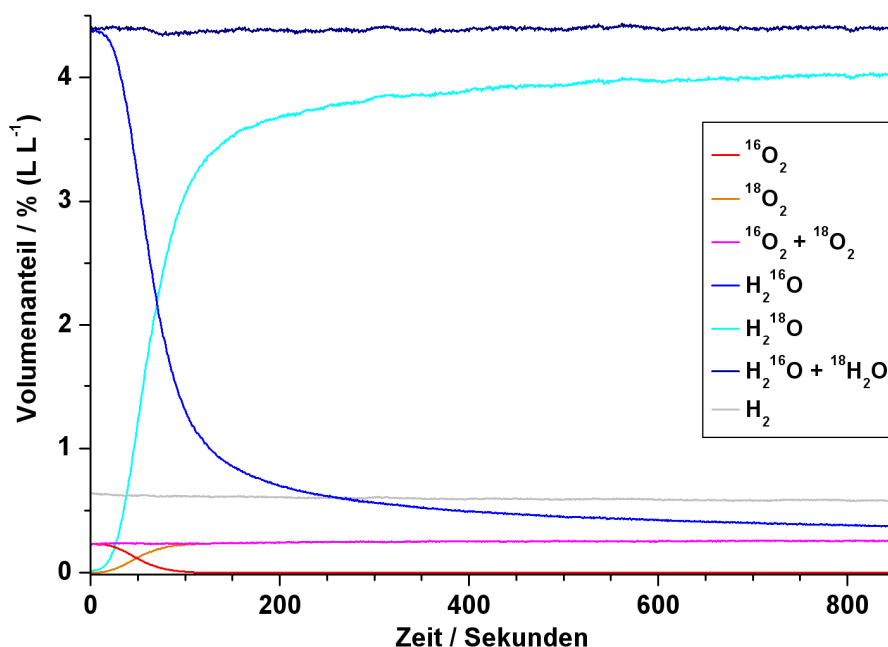


Abbildung 5.3.3-3: SSITKA-Messung mit 5 % (L L⁻¹) H₂ und 2,5 % (L L⁻¹) O₂ bei 380 °C und einem Durchfluss von 20 ml min⁻¹ (STP). Einwaage: 12,5 mg Kupferblech.

In Abbildung 5.3.3-4 sind die Volumenanteile an gebildetem Wasser im Produktgas und die innerhalb von 850 Sekunden aus dem Kupfer ausgebaute Sauerstoffmenge (¹⁶O) in Abhängigkeit vom Sauerstoffvolumenanteil dargestellt.

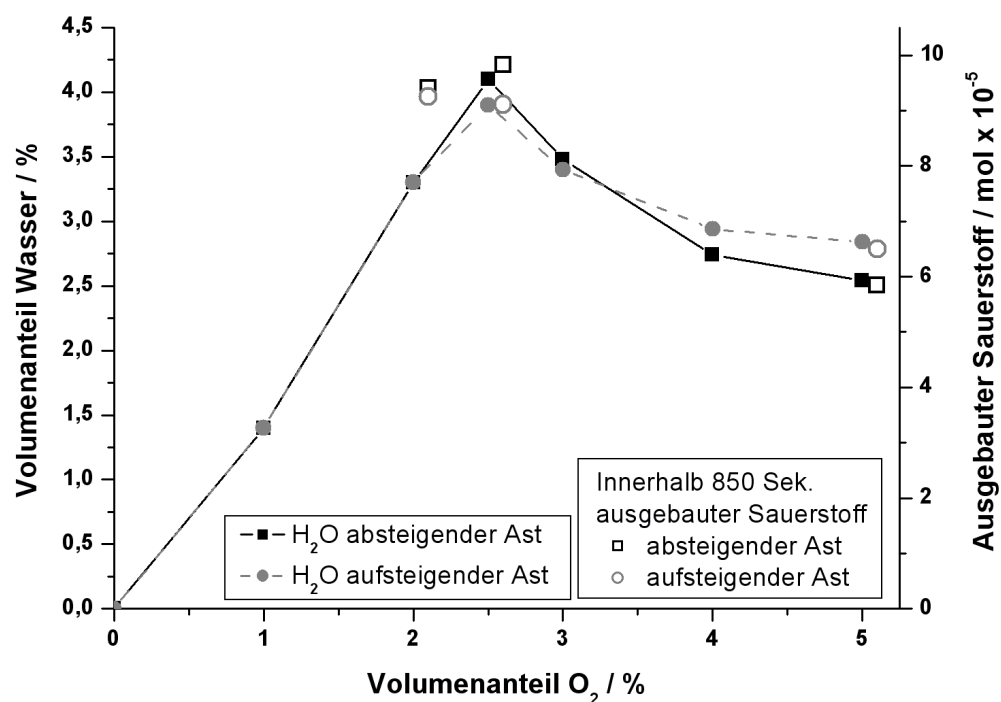


Abbildung 5.3.3-4: Verlauf der Wasserbildung in Abhängigkeit vom Sauerstoffvolumenanteil bei 380 °C, 20 ml min⁻¹ (STP) und einer Katalysatormasse von 12,5 mg Kupferblech. Es wurden insgesamt sechs SSITKA-Messungen bei drei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Messpunkte des ausgebauten Sauerstoffs um 0,1 % zu höheren Sauerstoffvolumenanteilen verschoben.

Es konnte annähernd ein Verlauf wie in Abbildung 5.3.2-4 erhalten werden. Die Hysterese fällt aber sehr gering aus. Der Volumenanteil an Wasser steigt mit dem Sauerstoffvolumenanteil bis zum stöchiometrischen Verhältnis bei 2,5 % (L L⁻¹) O₂ nahezu linear an. Darüber hinaus sinkt der Umsatz wieder ab. Über 4 % (L L⁻¹) O₂ reagiert der Umsatz nur noch wenig auf die Sauerstoffsprünge. Obwohl nur das Blech mit seiner relativ geringen Oberfläche eingesetzt wurde, konnten sehr hohe Umsätze von bis zu 82 % erreicht werden.

Insgesamt wurden sechs SSITKA-Messungen bei 2 % (L L⁻¹), 2,5 % (L L⁻¹) und 5 % (L L⁻¹) Sauerstoff durchgeführt. Die ausgebauten Mengen folgen der Aufspaltung beim Wasser. Die Menge an ausgebautem ¹⁶O ist bei 2 und 2,5 % (L L⁻¹) Sauerstoff nahezu identisch und liegt bei etwa $9,3 \cdot 10^{-5}$ mol. Bei 5 % (L L⁻¹) Sauerstoff liegt die ausgebaute Menge bei etwa $6 \cdot 10^{-5}$ mol. Die ausgebauten Mengen an Sauerstoff entsprechen, auf den maximalen Oxidationsgrad (= CuO) gerechnet, bei 2 bzw. 2,5 % (L L⁻¹) O₂ in etwa einem Oxidationsgrad von 48 % und bei 5 % (L L⁻¹) O₂ einem Oxidationsgrad von etwa 31 %. Die ausgebaute Sauerstoffmenge folgt in etwa der Katalysatoraktivität. Mit abnehmendem Sauerstoffgehalt in der Gasphase scheint aber der Sauerstoffausbau im Verhältnis zur Aktivität zuzunehmen besonders im unterstöchiometrischen Bereich bei 2 % (L L⁻¹) Sauerstoff.

Diskussion der SSITKA-Messungen:

Die Anlage stand nur kurzzeitig zu Verfügung, sodass keine Bedingungen gefunden werden konnten, bei denen eine ausgeprägte Hysterese vorliegt. Es konnte aber gezeigt werden, dass man auf den Kupferkatalysator SSITKA-Messungen anwenden kann. Der Katalysator beinhaltet ausreichende Mengen an Sauerstoff, die ausgebaut werden können. Die Geschwindigkeit des Ausbaus liegt aber nur bedingt in einem akzeptablen Bereich. Bezogen auf Abbildung 5.3.3-3 wird bis etwa zum Zeitpunkt von 150 Sekunden sehr schnell ^{16}O ausgebaut. Dieser Sauerstoff stammt vermutlich aus oberflächennahen Bereichen, die für die katalytische Reaktion gut zugänglich sind (Weg 2 in Abbildung 5.3.3-1). Ab etwa dem Zeitpunkt von 150 Sekunden verlangsamt sich der Ausbau an ^{16}O deutlich. Hier ist der oberflächennahe Sauerstoff weitgehend ausgebaut und der weitere Sauerstoff stammt vermutlich aus dem Bulk. Es deutet sich an, dass der Bulk-Sauerstoff noch über einen längeren Zeitraum (>15 min) an die Oberfläche diffundiert (Weg 3, Abbildung 5.3.3-1). Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass der Sauerstoff für die katalytische Oxidation des Wasserstoffs aus dem oxidierten Katalysator stammt. Die ausgebauten Mengen an Sauerstoff korrelieren weitgehend mit der Aktivität des Katalysators. Lediglich im unterstöchiometrischen Bereich scheint die Regeneration durch Gasphasensauerstoff etwas langsamer zu erfolgen, sodass mehr ^{16}O aus dem Katalysator ausgebaut wird. Die Messungen zeigen, dass der Katalysator an den gemessenen Punkten schon deutlich oxidiert ist.

Ein wesentliches Problem des Kupferkatalysators in Bezug auf die SSITKA-Messungen ist der Zeitraum, der zum Ausbau des Bulk-Sauerstoffs notwendig ist. Der bei den sechs Messungen ausgebaut Sauerstoff korreliert mit der Aktivität, weil der Bulk-Sauerstoff ein relativ großes Reservoir darstellt, das erst langsam geleert wird. D.h. um den wahren Sauerstoffgehalt im Katalysator zu messen, wären Versuchszeiten von weit über 15 Minuten notwendig. Bei Versuchszeiten von $t \rightarrow \infty$ wäre die Ausbaukinetik vermutlich nicht mehr proportional zur Katalysatoraktivität, sondern wäre wahrscheinlich eine Funktion des Sauerstoffpartialdruckes. $^{18}\text{O}_2$ ist aber sehr teuer und stand deshalb nur in begrenztem Maße zur Verfügung, sodass die SSITKA-Messungen nicht weiter verfolgt wurden.

5.3.4 Einfluss der Katalysatorformulierung

Bei den Wasserstoffversuchen in der TG stand keine Gasphasenanalytik zur Verfügung, sodass die Gasphase nicht erfasst und bilanziert wurde. Deswegen wurde versucht analog den Ethanol-Versuchen im Millireaktor ebenfalls Wasserstoffversuche im Millireaktor durchzuführen. Ausgehend von den Ethanol-Versuchen mit Kupferblech als Katalysator, wurde in den ersten Wasserstoff-Experimenten (4 % (L L⁻¹) H₂, 0 bis 5 % (L L⁻¹) O₂) ebenfalls Kupferblech eingesetzt. Dieses wurde aber im Laufe von mehreren Tagen durch die Wasserstoffkrankheit (siehe Kapitel 3.4) sichtlich zu Kupferpulver zersetzt, das den Rohrquerschnitt verstopfte. Somit war das Kupferblech nicht für die Versuche im Millireaktor geeignet.

Alternativ wurden 7,5 mg Kupfergrieß mit Quarzglasgranulat bis auf eine Schüttungshöhe von 20 mm verdünnt und zunächst mit sechs Aktivierungszyklen bei 360 °C eingefahren. Anschließend wurden drei Zyklen mit CP-Stufen mit 4 % (L L⁻¹) H₂ und 0 bis 5 % (L L⁻¹) O₂ durchgeführt. Es wurde versucht die Stufen bis zur Stationarität des Katalysators auszufahren. Die Volumenanteile an Wasser sind in Abbildung 5.3.4-1 dargestellt. Der erste Zyklus hatte eine Dauer von insgesamt 82 Stunden, der zweite Zyklus dauerte 137 Stunden und der letzte Zyklus hatte eine Länge von 187 Stunden. Somit hatte die gesamte Messung eine Dauer von über 17 Tagen. Während des ersten Zyklus im absteigenden Sauerstoff-Ast ist die größte Aktivierung zu sehen. In den weiteren Zyklen steigt die Aktivität weiter an. Eine lineare Abhängigkeit der Aktivität vom Sauerstoff ist bis 1 % (L L⁻¹) O₂ zu finden. Im Bereich von 1,5 bis 2 % (L L⁻¹) O₂ wird ein Aktivitätsmaximum durchschritten. Die Aktivität ist bei Sauerstoffvolumenanteilen von über 2,5 % (L L⁻¹) nahezu unabhängig vom Sauerstoff. Hier ist jedoch der größte Unterschied zwischen den einzelnen Zyklen zu sehen. Der Abstand wird aber von Zyklus zu Zyklus geringer.

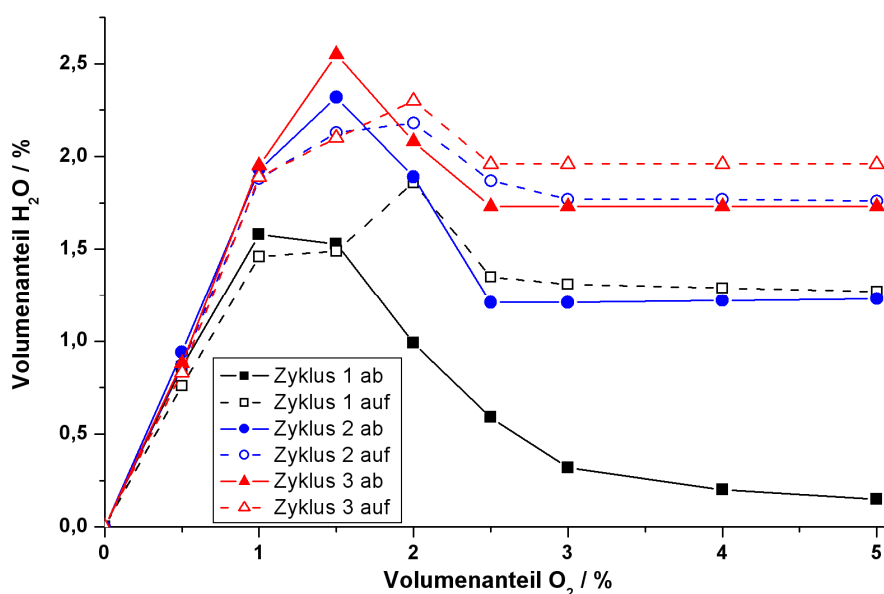


Abbildung 5.3.4-1: CP-Zyklen mit 4 % (L L⁻¹) H₂ und 0 bis 5 % (L L⁻¹) O₂ bei 360 °C, Durchfluss 80 ml min⁻¹ (STP), Katalysator: 7,5 mg Kupfergrieß.

In Abbildung 5.3.4-2 ist eine ähnliche Messung dargestellt. Dort wurde an Stelle von Kupfergrieß ein zur Spirale aufgerollter Streifen (3 mm x 25 mm) Kupferfolie mit einer Dicke von 0,01 mm und einer Masse von 6,7 mg eingesetzt. Der Raum um und in der Spirale wurde mit Quarzglasgranulat aufgefüllt, um das Kupfer zu verdünnen (Schüttungshöhe 20 mm). Die Kupferfolie ist 10-mal dünner als der Kupfergrieß mit einem Durchmesser von etwa 0,1 mm. Die Folie sollte somit schneller von der Wasserstoffkrankheit zersetzt werden, sodass der Katalysator schneller eingefahren sein sollte.

Der Katalysator wurde zu Beginn wieder mit sechs Einfahrzyklen vorbehandelt und dann folgten die CP-Zyklen. Der erste CP-Zyklus hatte eine Dauer von 84 Stunden, der zweite CP-Zyklus erstreckte sich über 9,3 Tage und der dritte CP-Zyklus wurde nach 114 Stunden beendet. Die lange Versuchsdauer ist in einem Abwarten der Stationarität des Katalysators begründet. So wurden im zweiten Zyklus im aufsteigenden Sauerstoff-Ast die Bedingungen bei 1,5 bzw. 2 % (LL^{-1}) O_2 über einen Zeitraum von zwei Tagen bzw. von einem Tag konstant gehalten, bis der Katalysator stationär war. Die Messungen in den Abbildungen 5.3.4-1 und 5.3.4-2 ähneln im Kurvenverlauf, lediglich der lineare Bereich erweitert sich bis auf 1,5 % (LL^{-1}) O_2 . Der auffälligste Unterschied liegt darin, dass schon im ersten Zyklus im aufsteigenden Ast der Katalysator eingefahren zu sein scheint, da auch der zweite Zyklus nahezu den gleichen Verlauf zeigt. Im dritten Zyklus wurde die Temperatur auf 410 °C erhöht, wodurch der Umsatz deutlich steigt. Die Hysterese ist bei der eingefahrenen Kupferfolie sehr klein.

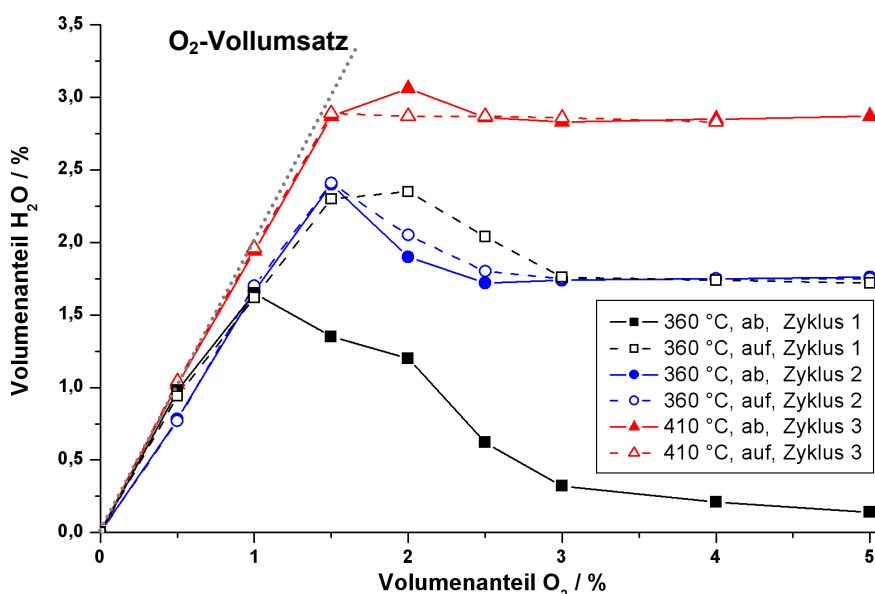


Abbildung 5.3.4-2: CP-Zyklen mit 4 % (LL^{-1}) H_2 und 0 - 5 % (LL^{-1}) O_2 . Die Zyklen 1 und 2 erfolgten bei 360 °C, der Zyklus 3 bei 410 °C, Durchfluss 80 ml min^{-1} (STP), Katalysator: 6,7 mg Kupferfolie (Dicke 0,01 mm).

Diskussion des Einflusses der Katalysatorformulierung:

Die Messungen haben gezeigt, dass die Auswahl des eingesetzten Katalysators beim Einsatz von Wasserstoff als Reduktionsmittel eine beträchtliche Rolle spielt. Der Einfluss der Wasserstoffkrankheit (siehe Kapitel 3.4), die zu einem Zerfall des geformten Kupfers führt, kann sich über einen Zeitraum von Wochen hinziehen und somit die Messungen sehr lange beeinflussen. Aus diesem Grund ist es sinnvoll für das Kupfer eine Form auszuwählen, die eine sehr geringe Dicke aufweist. Die Folie mit einer Dicke von $100\text{ }\mu\text{m}$ scheint sich dafür zu eignen, während der Kupfergrieß oder das Blech eindeutig zu dick sind. Weiter wäre geträgertes Kupfer eine Variante, mit dem möglichen Nachteil von Nebenreaktionen am Trägermaterial. Ein weiteres Problem, das mit den Vollkatalysatoren auftritt, ist die hohe Aktivität des Kupfers. Zusammen mit der feinen Verteilung durch die Wasserstoffkrankheit wird schon von wenigen Milligramm Kupfer ein hoher Umsatz generiert. Damit wird neben der gleichmäßigen Verteilung im Reaktor auch die Einwaage mit gängigen Analysewaagen problematisch. Über die Abmessungen könnte bei der Kupferfolie die Katalysatormasse berechnet werden.

Die Wasser-Kurven steigen bei niedrigen Sauerstoffvolumenanteilen linear mit den Sauerstoffvolumenanteilen an. Hier ist der Sauerstoff der begrenzende Faktor, besonders bei $410\text{ }^{\circ}\text{C}$, wo ein O_2 -Umsatz von 100 % erreicht wird. Im Bereich von 0,75 bis 1 zum stöchiometrischen Verhältnis liegt das Umsatzmaximum. In Anlehnung an die TG-Versuche (siehe Abbildung 5.3.3-2) ist der Katalysator hier vermutlich teiloxidiert. Bei Sauerstoffvolumenanteilen über dem stöchiometrischen Verhältnisses ist der Katalysator vermutlich oxidiert, verliert an Aktivität und wird unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Letzteres deutet an, dass der Katalysator mit Sauerstoff aufgefüllt ist und ein zusätzliches Sauerstoffangebot durch höhere Sauerstoffpartialdrücke nicht mehr verwertet werden kann.

Der lange Zeitraum, bis der Katalysator im aufsteigenden Ast bei 1,5 bis 2,5 % (L L^{-1}) O_2 stabil wird, ist ein Hinweis auf tiefgreifende Umstrukturierungen im Katalysator.

Die Verwendung von Wasserstoff bereitet vor allem bei kompakten Massenspektrometern Schwierigkeiten. Zum einen kann die Absaugleistung für Wasserstoff ungenügend sein, sodass ein geringes Vakuum die Signale verschlechtert. Weiter sind die oxidischen Bauteile (Filiamente und Channeltron) relativ klein und nahe am Teilchenstrahl, sodass diese Bauteile durch Wasserstoff reduziert und somit deren Funktionalitäten beeinflusst werden. Wegen der langen Versuchsdauer und Problemen mit der Langzeitstabilität des kompakten Massenspektrometers (Omnistar) bei der Anwesenheit von Wasserstoff im Reaktionsgas, wurden die Versuche mit Wasserstoff nicht weiter fortgesetzt.

5.4 Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Ethanol

Durch den Einsatz von Ethanol an Stelle von Wasserstoff als Reduktionsmittel bzw. als Sondenmolekül konnte nun neben der Aktivität auch die Selektivität der kupferkatalysierten Partialoxidation von Ethanol zu Acetaldehyd mit molekularem Sauerstoff erforscht werden. Hierbei sollte nach der Katalysator-Aktivierung ebenfalls durch konzentrationsprogrammierte (CP) Reaktionen der Einfluss der Katalysatorvorgeschichte auf das Auftreten von Hysteresen ermittelt werden, wie es Abbildung 5.4.1.2-1 schematisch zeigt.

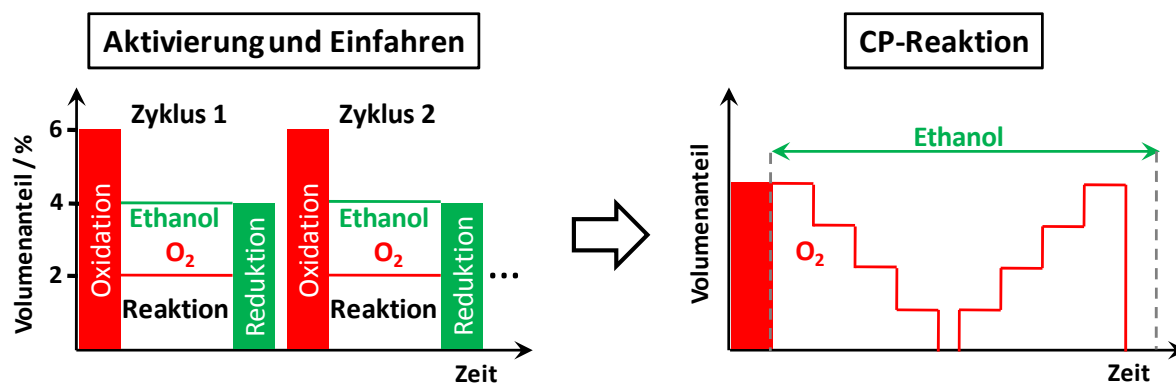


Abbildung 5.4.1.2-1: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs.

Als Vorbereitung auf die Versuche im Millireaktor wurde zunächst in der TG/DTA-Anlage nach einer optimalen Methode gesucht, die Katalysatoren zu aktivieren und einzufahren. In Kapitel 5.4.1.1 werden dazu vier Ansätze untersucht und diskutiert. Ein Ansatz für wurde als Grundlage für die restlichen Versuche für die Kapitel 5.3.1 und 5.4.1.2 ausgewählt.

Die restlichen Ethanol-Versuche wurden in Millireaktoren durchgeführt. Der Millireaktor ermöglicht ein Durchströmen des Katalysators. Im Vergleich zum überströmten Katalysator in der TG/DTA können im Millireaktor neben der Temperaturvariation und einer Variation des Volumenanteils des Reduktionsmittels noch weitere Reaktionsparameter untersucht werden. So war eine Variation der Katalysatormasse und des Gasvolumenstroms bei konstanter Temperatur sinnvoll. Damit konnten unterschiedliche Umsätze erreicht werden, sodass eine Korrelation von Umsatz/Selektivität bzw. von Selektivität/Ausbeute aufgestellt werden. Über ein konstantes Verhältnis von Katalysatormasse zum Volumenstrom konnten unterschiedliche Strömungsverhältnisse bei konstanter Katalysatorbelastung realisiert und somit Hinweise auf eine mögliche Stofftransporthemmung gesammelt werden.

Zunächst wird die Aktivierung der Katalysatoren erläutert und der Einfluss der Temperatur und der Katalysatormasse auf den Einfahrprozess diskutiert. Anschließend erfolgt die Auswertung der CP-Reaktionsversuche in Abhängigkeit von der Temperatur, der Katalysatormasse sowie des Volumenstromes unter Betrachtung des Umsatz- und Selektivitäts-Verhaltens des Katalysators.

5.4.1 Aktivierung

5.4.1.1 Optimierung der Aktivierungs- und Einfahrmethode

Die Vorversuche in Kapitel 5.3.1 haben deutlich gemacht, dass die Katalysatoren vor den CP-Versuchen aktiviert werden müssen. Da die Aktivierung mindestens zwei bis drei Stunden benötigt und die Umstrukturierungen sich noch länger fortsetzen können, wurde nach Wegen gesucht, diese Prozesse zu beschleunigen. Eine Möglichkeit ist es, den Katalysator unter „Stress“ zu setzen. Bei dem Begriff „Katalysatorstress“ wird davon ausgegangen, dass, verglichen zu einer stationären Reaktion an der Oberfläche, durch zusätzliche Oxidations- und Reduktionsphasen schneller tiefere Schichten im Katalysator erreicht werden können und somit der Katalysator schneller umstrukturiert wird, d. h. altert. Dazu wurden mehrere Ansätze untersucht:

1. Stress in Form von Oxidations-, Reaktions- und Reduktionszyklen (s. Abb. 5.4.1.1-1)

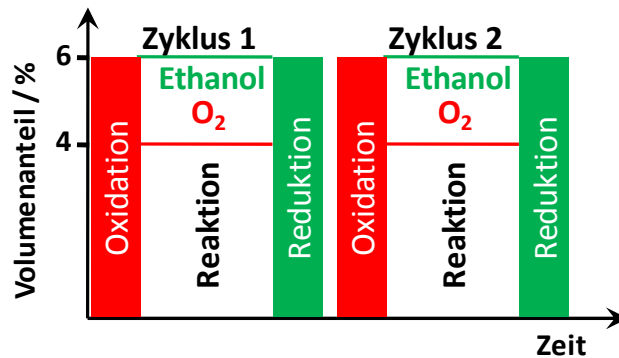


Abbildung 5.4.1.1-1: Katalysatorstress durch Oxidations-, Reaktions- und Reduktionszyklen.

2. Stress in Form von Oxidations- und Reduktionszyklen (s. Abb. 5.4.1.1-2)

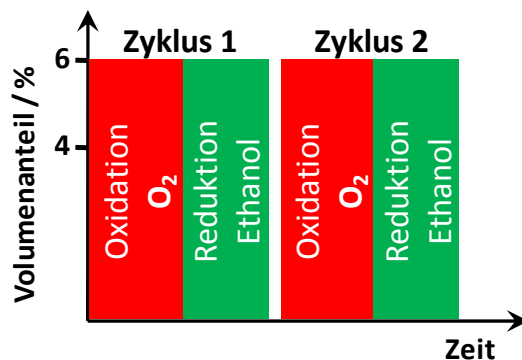


Abbildung 5.4.1.1-2: Katalysatorstress durch Oxidations- und Reduktionszyklen.

- Größere Mengen des Katalysators extern in einem Kalzinierofen einfahren und dann kleine Mengen davon für die Versuche einsetzen (s. Abb. 5.4.1.1-3).

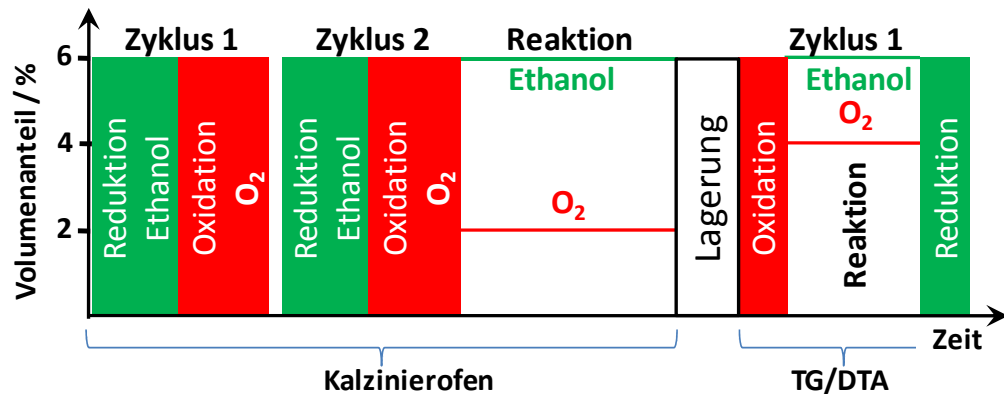


Abbildung 5.4.1.1-3: Externes Aktivieren in einem Kalzinierofen.

- Katalysator lange unter konstanten Reaktionsbedingungen halten (s. Abb. 5.4.1.1-4)

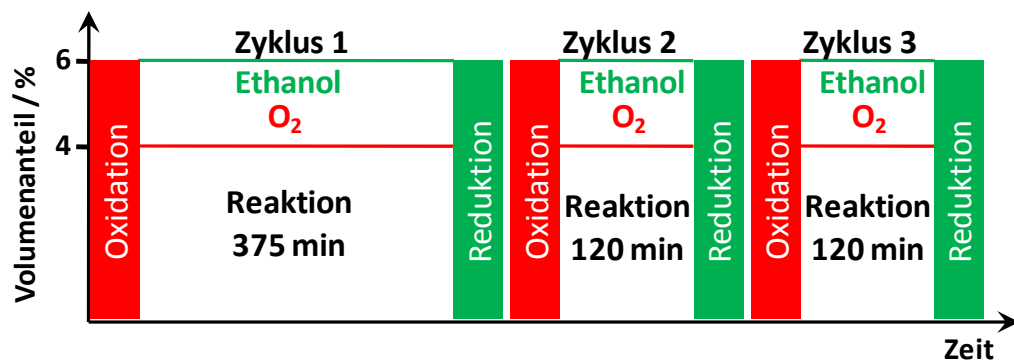


Abbildung 5.4.1.1-4: Aktivierung durch lange konstante Reaktionsbedingungen.

Über die Versuche soll ein möglichst optimales Einfahrverfahren in Bezug auf Aktivität, Reproduzierbarkeit, Zeitaufwand und Anlagen-Steuerungsaufwand gefunden werden.

Die Aktivierungs- und Einfahrversuche wurden aus zwei Gründen mit Ethanol durchgeführt. Zum Einen dienten diese Versuche als Vorbereitung für die Versuche im Millireaktor, in dem ebenfalls Ethanol als Reduktionsmittel eingesetzt werden soll. Der zweite Grund bestand in der Wasserstoffkrankheit. An den Umstrukturierungen der Katalysatoroberfläche hat die Wasserstoffkrankheit vermutlich einen großen Anteil. Durch den Austausch des Wasserstoffs durch Ethanol sollte das Ausmaß der Umstrukturierungen begrenzt werden, was der Reproduzierbarkeit zugutekommen würde.

Erster Ansatz

Katalysatorstress in Form von Oxidations-, Reaktions- und Reduktionszyklen

Im ersten Ansatz wurden eine Reihe von Zyklen gefahren, die aus Oxidations- (40 min 6 % (L L⁻¹) O₂), Reaktions- (120 min 6 % (L L⁻¹) Ethanol + 4 % (L L⁻¹) O₂) und Reduktionsphasen (15 min 6 % (L L⁻¹) Ethanol) bestanden. Dazu wurden 15 mg Kupfergrieß bei 355 °C über einen Zeitraum von zwei Tagen eingefahren. Während einer Reaktionsphase wurde dann auf Stickstoff geschaltet, der Ofen abgekühlt und der Katalysator ausgebaut. Die letzte Reaktionsphase ist in Abbildung 5.4.1.1-5 dargestellt. Zu Beginn der Reaktionsphase ist der Katalysator inaktiv und fängt erst nach einer teilweisen Reduktion wieder an sich zu aktivieren. Dabei ist eine Induktionsphase zu erkennen, in der sich die Masse nicht ändert. Dann zeigt die Reduktion einen autokatalytischen Verlauf. Zu dem Zeitpunkt, an dem die Probe ausgebaut wurde, hatte sich der Katalysator aktiviert. Die Reduktion war aber noch nicht vollständig abgeschlossen.

Die Ausbauprobe ist in Abbildung 5.4.1.1-6 zu sehen. Die Katalysatorschüttung besteht aus zwei Lagen Kupfergrießkörnern und weist unterschiedliche Farben auf. In der oberen Lage sind die Katalysatorkörner auf der Oberseite teilweise gelb gefärbt, während die untere Lage vollständig rot-violett gefärbt ist. Auffällig ist die scharfe Trennung der unterschiedlichen Farbbereiche, d. h. es ist keine Übergangszone mit einem Farbverlauf von rot-violett zu gelb zu erkennen.

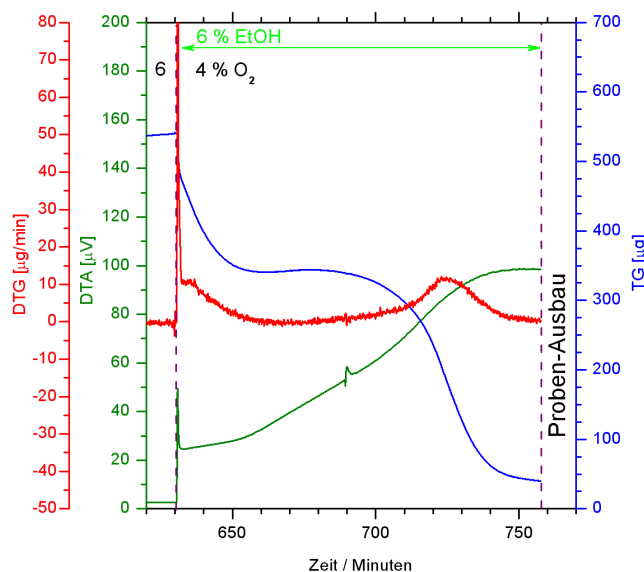


Abbildung 5.4.1.1-5: Letzte Reaktionsphase vor dem Katalysatorausbau. Der Katalysator hat sich aktiviert und ist weitgehend reduziert, wobei aber die Masse noch leicht abnimmt. 355 °C, 6 % (L L⁻¹) EtOH, 6 + 4 % (L L⁻¹) O₂.

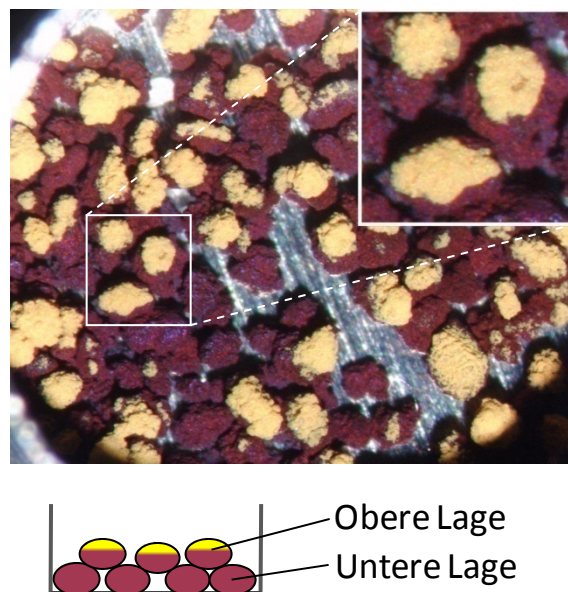


Abbildung 5.4.1.1-6: Katalysator-Ausbauprobe. Der Katalysator ist inhomogen, d. h. obere Lage reagiert anders als die untere Lage. 355 °C, 6 % (L L⁻¹) EtOH, 6 + 4 % (L L⁻¹) O₂.

Diskussion der Abbildungen 5.4.1.1-5 und 5.4.1.1-6:

Mit der Abbildung 5.4.1.1-6 soll primär aufgezeigt werden, dass der Katalysator während der Reaktion nicht immer einheitlich vorliegt. Über die genauen Ursachen können nur Vermutungen angestellt werden. Ein orts aufgelöstes REM und EDX stand zu diesem Zeitpunkt nicht zur Verfügung.

Der Katalysator wurde zu einem Zeitpunkt ausgebaut, an dem die Reduktion noch geringfügig fort schritt. Betrachtet man ein Katalysatorkorn aus der oberen Lage, so ist dieses nicht homogen, d. h. die Reduktion könnte auf diesem Korn noch fortschreiten. Die Reduktion würde demnach nicht gleichmäßig auf der Kornoberfläche verlaufen, wie es in Abbildung 5.2-3 für die 3-dim. Volumenkontraktion zu sehen ist, sondern eher nach einem 3-dim. Keimbildungsmodell, wonach die Reduktion von einem Keim aus beginnt und sich dann ausweitete. Dies würde auch gut mit der scharfen Trennung der Farbbereiche einhergehen. Vermutlich wäre der Katalysator einige Zeit später wie die anderen ausgebauten Katalysatoren weitestgehend einfarbig. Neben der Reduktion könnte auch eine Umstrukturierung oder ein Phasenwechsel an der Kornoberfläche in Frage kommen.

Weitere Erklärungsmöglichkeiten könnten in Konzentrations- oder Temperaturgradienten zu finden sein, wobei da aber eher Farbverläufe zu erwarten wären und die Gradienten sehr groß sein müssten. So könnte die Gasphase schon an der Oberseite der oberen Lage (gelbe Bereiche) so stark abreagieren, dass die untere Lage nur noch eingeschränkt an den Reaktionen beteiligt ist. Dann müsste der Katalysator jedoch so hoch aktiv sein, dass Stofftransporthemmungen eine wichtige Rolle spielen.

Wie in Kapitel 3.6.2 bereits festgestellt wurde, kann der Katalysator unter gewissen Reaktionsbedingungen (welche vermutlich stark vom Katalysesystem und den experimentellen Bedingungen abhängen) sehr temperaturempfindlich sein. In der oberen Lage wird durch die hohen Reaktionsgaskonzentrationen ein hoher Umsatz generiert. In der unteren Lage sind dementsprechend die Gaskonzentrationen geringer und somit auch der Umsatz. Deshalb könnten in der oberen Lage an der Oberfläche der Katalysatorkörner, bedingt durch die höheren Umsätze, andere Temperaturen herrschen als in der unteren Lage, wo die Umsätze geringer sind und Reaktionswärme durch das Aluminium-Probentöpfchen abgeleitet werden kann. Gegen einen Temperaturgradienten würde die gute Wärmeleitfähigkeit des Kupfers sprechen, die aber durch Oxidschichten zwischen den Katalysatorkörnern behindert werden kann.

Im Folgenden wurden zwei Katalysatorproben mit 15 mg und 7,5 mg Kupfergrieß, über 11 bzw. 8 Zyklen (40 min Oxidation mit 6 % (L L⁻¹) O₂, 120 min Reaktion mit 6 % (L L⁻¹) Ethanol + 4 % (L L⁻¹) O₂ und 15 min mit Reduktion 6 % (L L⁻¹) Ethanol) bei 355 °C eingefahren. Als Maß für den eingefahrenen Zustand wurden zwei Größen gewählt. Zum einen das DTA-Signal am Ende der Reaktionsphase als Maß für die Katalysator-Aktivität und zum anderen die Masse am Ende jeder Oxidationsphase, die von der Oberfläche und der Oxidationsfähigkeit des Katalysators abhängig ist. Als Oxidationsfähigkeit wird die Fähigkeit einer Katalysatoroberfläche zum Einbau von Sauerstoff in das Metall angesehen. Hierbei können unterschiedliche Faktoren eine Rolle spielen, wie z. B. Adsorptionsplätze an der Oberfläche oder die Kristallorientierung [Tyl1952]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4.1.1-7 dargestellt.

Die DTA-Signale zeigen eine Aktivierung nach zwei (7,5 mg) bzw. drei (15 mg) Zyklen an. Die Aktivität bleibt von da an nahezu konstant, wobei bei 15 mg ein etwas höheres Signal festzustellen ist, was auf die höhere Katalysator-Masse zurückgeführt werden kann.

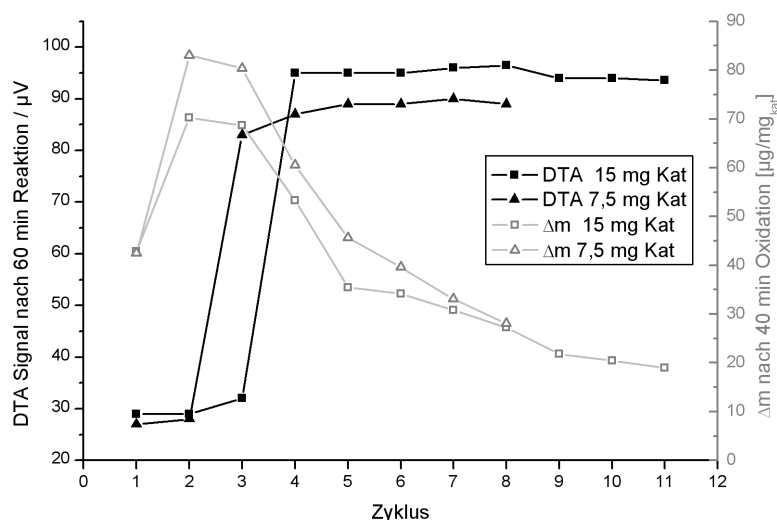


Abbildung 5.4.1.1-7: Einfahren von unterschiedlichen Katalysator-Massen mit Oxidations-, Reaktions- und Reduktionszyklen bei 355 °C. Die größten Änderungen sind innerhalb der ersten 5 Zyklen zu sehen. Ein Zyklus besteht aus 40 min Oxidation mit 6 % (L L⁻¹) O₂, 120 min Reaktion mit 6 % (L L⁻¹) Ethanol + 4 % (L L⁻¹) O₂ und 15 min Reduktion mit 6 % (L L⁻¹) Ethanol.

Der Verlauf der Massenzunahme zeigt ein Maximum im zweiten Zyklus, um dann wieder deutlich abzunehmen. Nach etwa fünf Zyklen gibt es einen Knick im Kurvenverlauf und die Massenzunahmen gleichen sich von Zyklus zu Zyklus langsam an, mit einer weiteren Tendenz zur Massenabnahme. Bei 7,5 mg Einwaage werden in den ersten sechs Zyklen, bezogen auf die Katalysatormasse, deutlich höhere Oxidmassen erreicht als bei 15 mg. Nach etwa sieben Zyklen gleichen sich die Massenzunahmen auf niedrigem Niveau an.

Auch der Verlauf der Oxidation verändert sich von Zyklus zu Zyklus, wie in Abbildung 5.4.1.1-8 zu erkennen ist.

Im ersten Zyklus verläuft die Oxidation von Anfang an relativ langsam und die Masse steigt stetig an. Im zweiten Zyklus ist die Oxidationsgeschwindigkeit in den ersten 17 Minuten deutlich schneller und es deutet sich im DTG-Signal nach etwa 10 Minuten ein kleiner Peak an, der im vierten Zyklus nach 15 Minuten deutlich sichtbar wird. Im achten Zyklus nimmt die Masse in den ersten Minuten schneller zu als im ersten Zyklus, der Massenverlauf knickt aber dann stark ab, sodass die Masse nach vier Minuten unter der im ersten Zyklus bleibt. Auch der Peak im DTG-Signal ist nicht mehr zu finden. Um Anhaltspunkte zu finden, warum die Massenzunahme am Ende der Oxidationsphasen bis zum achten Zyklus so stark abnimmt, wurde die Messung wiederholt und der Katalysator zu verschiedenen Zeitpunkten ausgebaut.

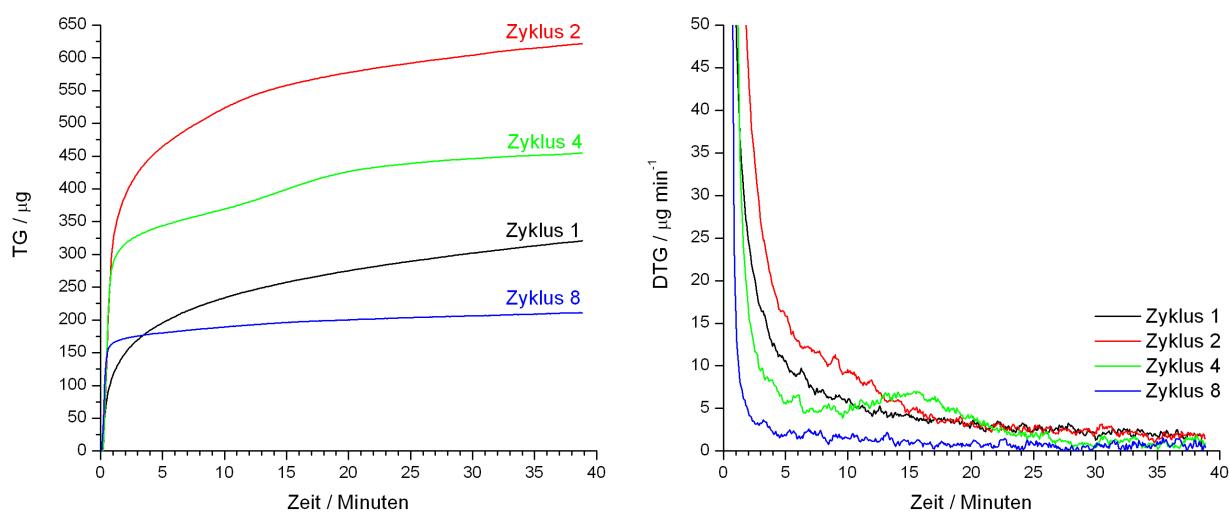


Abbildung 5.4.1.1-8: Massenzunahme (links) bzw. DTG-Signal (rechts) während der Oxidationsphasen bei verschiedenen Einfahrzyklen bei 355 °C und 6 % (L L⁻¹) O₂. Einwaage 7,5 mg Kupfergrieß.

Die Messungen wurden einmal im vierten und einmal im achten Zyklus nach der Reduktion abgebrochen und die Katalysatorproben ausgebaut. Anschließend wurden die Ausbauproben mit REM und EDX untersucht. Die Aufnahmen in Abbildung 5.4.1.1-9 zeigen die Proben in zwei Auflösungen. In den ersten beiden Bildern ist der reine Kupfergrieß zu sehen, bevor er als Katalysator eingesetzt wurde. Die einzelnen Grießkörner bestehen aus Agglomeraten von uneinheitlichen großen Kupferpartikeln. Zwischen den Partikeln befinden sich offene Hohlräume und die Partikel sind ebenfalls mit Poren (\varnothing ca. 1 µm) übersät. Nach dem vierten Zyklus hat sich die Korngröße und -form nicht wesentlich verändert. Man kann aber erkennen, dass sich die Hohlräume weitestgehend geschlossen haben. Es sind in der glatten Oberfläche nur noch Poren mit einem Durchmesser von etwa 200 nm zu finden. An den exponierten Stellen sind schon leichte Aufrauhungen zu sehen, die vermehrt in den Aufnahmen vom achten Zyklus auftreten. Im achten Zyklus sind die Körner in Größe und Form immer noch kaum verändert. Die Oberfläche hat sich jedoch deutlich aufgeraut und es bilden sich schwammartige Strukturen aus, die eine Gerüstdicke von etwa 1 µm aufweisen.

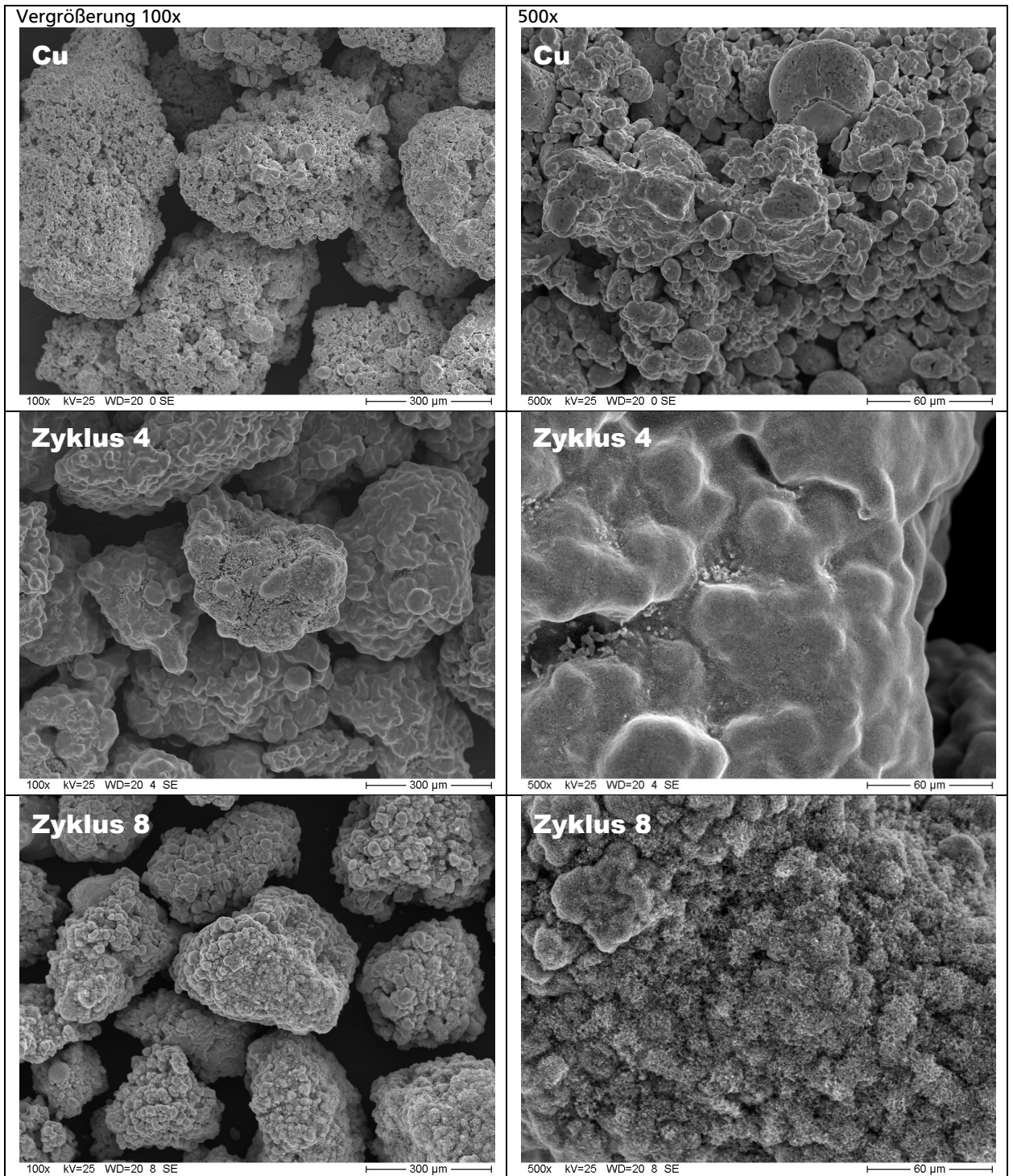


Abbildung 5.4.1.1-9: REM-Aufnahmen von unterschiedlich lang eingefahrenen Katalysatorproben. Die Proben wurden analog zu Abbildung 5.2-5 eingefahren. Katalysator-Masse 7,5 mg, 355 °C.

Vergleicht man die Bilder von der 100-fachen Vergrößerung, könnte man den Eindruck gewinnen, dass die Körner vom ursprünglichen Kupfer zum vierten Zyklus hin etwas geschrumpft sind. Dies steht aber unter Vorbehalt, da die Bildausschnitte in Bezug auf die Korngröße nur bedingt repräsentativ und aussagekräftig sind. Dazu hätten die Bildausschnitte größer sein müssen und die Körner in ihrer Größe einheitlicher.

Ablagerungen durch Kohlenstoff oder andere Verkokungsprodukte konnten weder durch REM-Aufnahmen noch durch EDX-Analysen gefunden werden. Selbst Sauerstoff war nicht zu finden.

Diskussion der Ergebnisse des ersten Ansatzes:

Der Massenverlauf wird durch mehrere Faktoren bestimmt. Zum einen ist aus der Literatur bekannt, dass Kupfer, das schon einmal oxidiert und dann wieder reduziert wurde, in einer erneuten Oxidationsphase aktiver in der Sauerstoffaufnahme ist [Gme1958]. Ein mögliche Erklärung dafür wären Zentren auf der Kupferoberfläche, die durch eine Aktivierung über einen vorherigen Redox-Zyklus geschaffen wurden und die Dissoziation von Sauerstoff erleichtern und beschleunigen. Weiter hat die Größe der Oberfläche bedeutenden Einfluss. Darüber geben die REM-Bilder Auskunft. Das zu einem Gießkorn agglomerierte Kupfer mit seinen offenen Hohlräumen und Poren bietet eine große Oberfläche. Im Folgenden wird eine mögliche Erklärung der Oxidationsvorgänge am Katalysator erläutert, wobei die einzelnen Vorgänge am Kupfergießkorn in Abbildung 5.4.1.1-10 illustriert werden.

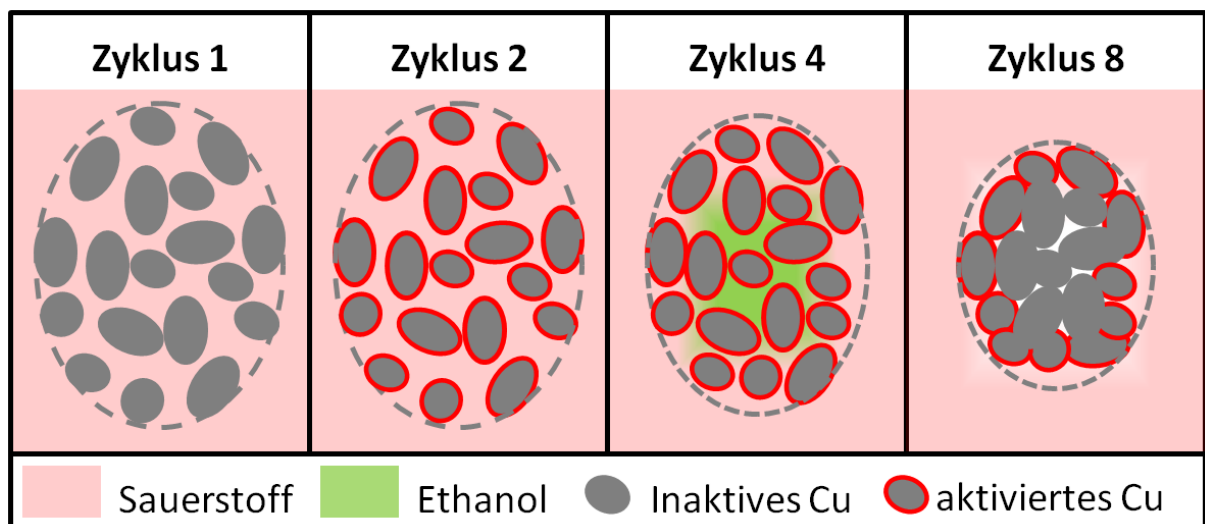


Abbildung 5.4.1.1-10: Schematische Darstellung der Prozesse in der Oxidationsphase in Abhängigkeit vom Zyklus. Die gestrichelte Linie soll exemplarisch ein Kupfergießkorn darstellen, das aus einem Agglomerat von kleineren Kupferpartikeln besteht. Die Erläuterung hierzu ist im Text zu finden.

Im ersten Zyklus wird die Oberfläche vermutlich für die Oxidation aktiviert, sodass im zweiten Zyklus deutlich mehr Sauerstoff eingebaut werden kann. So wird das Massenmaximum nach zwei Zyklen erreicht. Nun werden aber vermutlich Prozesse in Gang gesetzt, die zu einer Abnahme der Oberfläche führen. Unebenheiten und Löcher im Katalysator könnten sich im Laufe weiterer Zyklen durch Sinterprozesse schließen. Hierbei dürfte auch der Volumenunterschied der Elementarzellen zwischen Kupfer und den Oxiden ($\Delta V > 65\%$) eine Rolle spielen. Dies wird durch die REM-Aufnahmen des vierten Zyklus bestätigt, worauf zu sehen ist, dass sich die Oberflächen der Körner weitestgehend geschlossen haben. Im Korninneren könnten aber immer noch Hohlräume vorhanden sein, die durch Porenöffnungen ($\varnothing 200\text{ nm}$) mit der Gasphase in Kontakt

stehen und somit eine Oxidation des Korninneren ermöglichen würden. Die Hohlräume könnten noch von der Reduktion mit Resten von Ethanol gefüllt sein, sodass die Oxidation dort erst verzögert einsetzt. Dies könnte eine Erklärung für den kleinen Peak im DTG-Signal in den Zyklen vier bis sieben sein. Im Laufe der Zyklen schließen sich wahrscheinlich die Hohlräume weitgehend, sodass die Oxidation zunehmend nur noch an der äußeren Oberfläche des Kupferkorns erfolgt (Zyklus 8). Dies würde im Einklang mit der immer kleineren Massenzunahme in den Oxidationsphasen und dem scharfen Abknicken des Verlaufs des TG-Signals stehen. Danach würde schnell die aktivierte äußere Oberfläche oxidiert, wodurch die Masse rasch ansteigen würde. Ist die Oberfläche oxidiert, kann das Korninnere wahrscheinlich nur noch durch langsame Festkörperdiffusionen oxidiert werden und der Verlauf des TG-Signals knickt scharf ab. Dies würde auch mit dem Eindruck von leicht geschrumpften Körnern zusammenpassen, da dort die Hohlräume im Korninneren geringer wären.

In Abbildung 5.4.1.1-7 ist in den Zyklen 2 bis 6 eine Differenz in der auf die Katalysatormasse normierten Massenzunahme zwischen den beiden Katalysatoreinwaagen zu sehen. Dies bedeutet, dass der Katalysator bei einer geringeren Einwaage innerhalb von 40 Minuten stärker oxidiert wird als bei einer höheren Katalysatormasse. Dies könnte ein Hinweis auf Stofftransport-Probleme beim Sauerstoff sein. Eine höhere Katalysatormasse benötigt pro Zeiteinheit mehr Sauerstoff um den gleichen Oxidationsgrad zu erreichen. Gleichzeitig kann eine höhere Schüttung die Diffusion von Sauerstoff in die unteren Lagen behindern, so wie es in Abbildung 5.4.1.1-11 angedeutet wird. Daraus kann auf die Katalysatormasse bezogen eine langsamere Oxidation resultieren, wenn der Stofftransport von Sauerstoff aus der Gasphase an die Katalysatoroberfläche zu langsam erfolgt. Aus diesem Grund wurden weitere Messungen nur noch mit 7,5 mg Kupfergrieß durchgeführt. Noch geringere Mengen an Kupfergrieß bereiten zunehmend Probleme bei der Einwaage (ein Grießkorn wiegt ca. 0,2 mg) und bei den Signalthöhen (DTA und TG), die immer kleiner werden.

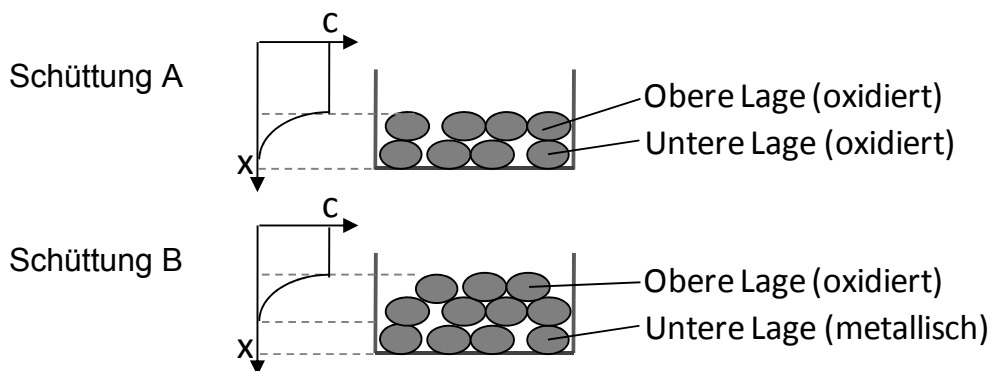
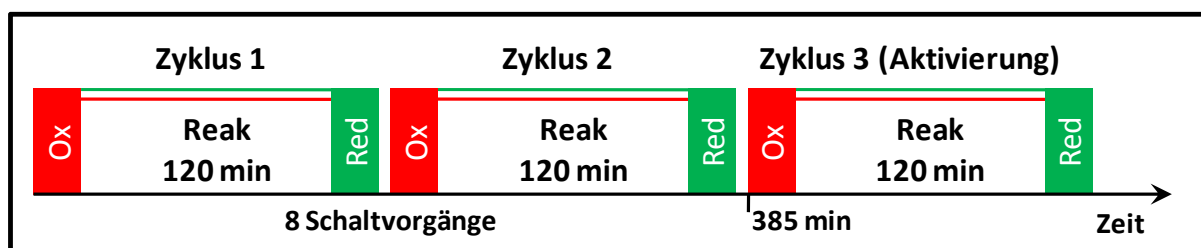


Abbildung 5.4.1.1-11: Bezogen auf die Katalysatormasse ist Schüttung A stärker oxidiert als Schüttung B. Die Diffusion in die untere Lage wird durch eine höhere Schüttung behindert, sodass dort weniger Sauerstoff ankommt.

Zweiter Ansatz

Beim zweiten Ansatz wurde untersucht, ob ein Auslassen des Reaktionsschrittes eine Verkürzung des Einfahrens ermöglicht. So wurden 7,5 mg Kupfergrieß bei 355 °C mit vier Oxidations- und Reduktionszyklen eingefahren (siehe Abbildung 5.4.1.1-2). Anschließend wurden zwei verkürzte Oxidations-, Reaktions- (40 min) und Reduktionszyklen (wie in Abbildung 5.4.1.1-1) angehängt, um die Aktivität in der Reaktionsphase zu überprüfen. Im ersten Oxidations-, Reaktions- und Reduktionszyklus konnte noch keine Aktivierung festgestellt werden. Diese erfolgte erst im zweiten Zyklus, welcher 320 Minuten nach Versuchsbeginn gestartet wurde. Im Vergleich dazu (siehe Abbildung 5.4.1.1-12) aktivierte sich der Katalysator, der mit Oxidations-, Reaktions- (120 min) und Reduktionszyklen (siehe Abbildung 5.4.1.1-1) eingefahren wurde, im dritten Zyklus, welcher 385 Minuten nach Versuchsbeginn gestartet wurde. D. h. der Zeitgewinn beträgt nur etwa eine Stunde bzw. 17 %, aber der Arbeitsaufwand für das manuelle Umstellen der Gaskonzentrationen hat sich verdoppelt (von acht Schaltvorgängen auf 16), weshalb diese Aktivierungsmethode nicht mehr weiter verfolgt wurde.

Erster Ansatz



Zweiter Ansatz

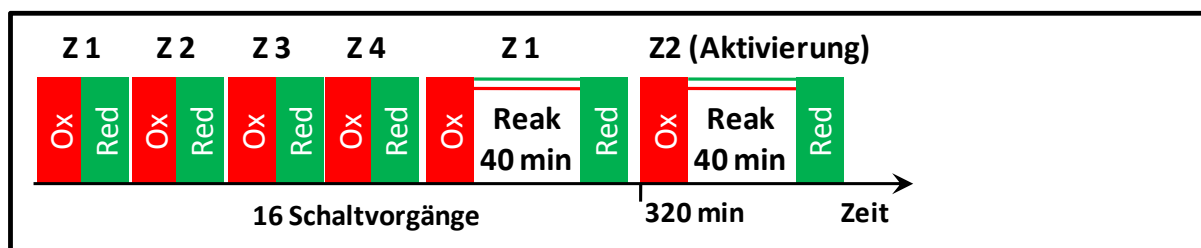


Abbildung 5.4.1.1-12: Vergleich des Zeit- und Schaltungsaufwandes bis zur Aktivierung. Beim ersten Ansatz ist die Aktivierung nach 385 min und 8 Schaltvorgängen feststellbar. Im zweiten Ansatz aktiviert sich der Katalysator dagegen nach 320 min und 16 Schaltvorgängen.

Dritter Ansatz

Beim dritten Ansatz wurde versucht eine größere Menge Katalysator extern in einem Kalzinierofen einzufahren und anschließend zu lagern, um dann davon kleinere Probenmassen für die eigentlichen Versuche abzuwiegen (siehe Abbildung 5.4.1.1-3). Es wurden 300 mg Katalysator abgewogen, in den Kalzinierofen eingebracht und unter Stickstoff auf 355 °C aufgeheizt. Anschließend erfolgten zwei Zyklen, jeweils bestehend aus Reduzieren (6 % (L L⁻¹) Ethanol, 15 min) und Oxidieren (6 % (L L⁻¹) Sauerstoff, 40 min). Darauf folgte für 13 Stunden die Reaktion mit 6 % (L L⁻¹) Ethanol und 2 % (L L⁻¹) Sauerstoff. Der Gehalt von 2 % (L L⁻¹) Sauerstoff

wurde gewählt, damit der Katalysator reduziert vorliegt. Dies ist darin begründet, dass der Katalysator im Kalzinierofen mechanisch in Bewegung gehalten wird, um einen gleichmäßigen Gasphasenkontakt zu gewährleisten und um ein Verbacken zu verhindern. Weiter sind die Kupferoxidschichten auf dem Katalysator sehr leicht mechanisch zu zerstören, sodass beim oxidierten Katalysator ein hoher Abrieb die Folge wäre. Anschließend wurde unter Stickstoff abgekühlt und eine kleine Probe (7,5 mg) in der TG wieder auf 355 °C aufgeheizt. Darauf erfolgten wieder Oxidations-, Reaktions- und Reduktionszyklen, es konnte jedoch kein schnelleres Aktivierungsverhalten beobachtet werden.

Diskussion der Ergebnisse des dritten Ansatzes:

Das externe Aktivieren im Kalzinierofen zeigt bei dem gegebenen Versuchsablauf nicht den gewünschten Effekt einer schnelleren Aktivierung in der TG. Dafür kämen zwei mögliche Ursachen in Frage. Die erste Möglichkeit würde darin bestehen, dass sich der Katalysator unter den im Kalzinierofen gegebenen (zu Ansatz 1 leicht veränderten) Bedingungen nicht aktiviert hat und deshalb auch in der TG keine schnellere Aktivierung aufweist. Gegen diese Vermutung würde sprechen, dass der oxidierte Katalysator sich zur Aktivierung bisher immer teilweise reduziert hatte und die Reaktion unter reduzierenden Bedingungen erfolgt ist. Die zweite Ursache würde darin bestehen, dass sich der möglicherweise aktivierte Katalysator durch Veränderung der Umgebungsbedingungen beim Ausbau deaktiviert. Wie Hävecker berichtet hat, ist das vermutlich katalytisch aktive Suboxid nur unter In-Situ-Bedingungen stabil [Häv2000].

Vierter Ansatz

Beim vierten Ansatz wurde untersucht, ob ein sehr langer Reaktionsschritt zu einer Aktivierung führt (siehe Abbildung 5.4.1.1-4). So wurden 7,5 mg Kupfergrieß bei 355 °C zuerst oxidiert (40 min 6 % (LL⁻¹) O₂) und dann für 375 Minuten unter Reaktionsgas (6 % (LL⁻¹) Ethanol + 4 % (LL⁻¹) Sauerstoff) gesetzt. Anschließend wurden zwei Oxidations-, Reaktions- (120 min) und Reduktionszyklen angehängt, um die Aktivität in der Reaktionsphase zu überprüfen. Im ersten Oxidations-, Reaktions- und Reduktionszyklus konnte über die gesamten 375 Minuten noch keine Aktivierung festgestellt werden. Erst im zweiten Zyklus hat sich der Katalysator innerhalb von 20 Minuten reduziert und aktiviert. Weiter war dann aber im dritten Zyklus zu beobachten, dass sich der Katalysator nur noch langsam reduzierte und aktivierte, sodass er selbst nach 120 min nicht die Aktivität des zweiten Zyklus erreichte.

Diskussion der Ergebnisse des vierten Ansatzes:

Dieser Versuch macht deutlich, dass sich der Katalysator nicht unbedingt von alleine aktiviert, wenn er unter Reaktionsbedingungen gesetzt wird. Zusammen mit den Ergebnissen der anderen Ansätze wird deutlich, dass die Reduktions- und Oxidationsphasen wahrscheinlich eine wichtige

Rolle für eine schnellere Aktivierung spielen. Erst durch das Wechselspiel von Oxidation, Reaktion und Reduktion entsteht in kürzerer Zeit ein dauerhaft aktiver Katalysator.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Einfahrzyklen aus Oxidation, Reaktion und Reduktion die praktikabelste Variante darstellt. Einfahrzyklen aus Oxidation und Reduktion sind etwas wirkungsvoller, bedeuten aber im Vergleich zum ersten Ansatz einen verdoppelten Arbeitsaufwand bei der manuellen Änderung der Gasströme. Eine externe Aktivierung zeigte nicht die gewünschte beschleunigte Aktivierung in der TG, da der Katalysator wahrscheinlich empfindlich auf die Änderung der Umgebungsbedingungen beim Ausbau aus dem Kalzinierofen reagiert. Die Einfahrzyklen aus Oxidation, Reaktion und Reduktion wurden als Einfahrmethode festgelegt und ebenfalls für die Wasserstoffversuche angewendet. Es bleibt aber unklar, ob durch diese Aktivierung ein selektiver oder unselektiver Katalysator generiert wird, da für die Produktgasphase keine Analytik zur Verfügung stand.

5.4.1.2 Aktivierung und Einfahren der Katalysatoren

Die Vorbehandlung des Katalysators bei einer bestimmten Temperatur in einer definierten Gasatmosphäre (s. Kapitel 4.4.3.2) dient zur Bildung der aktiven Spezies und zur Erreichung eines reproduzierbaren Ausgangszustands des Katalysators. Die Aktivierung wird durch die Auftragung der Volumenanteile der Gasphasenkomponenten gegen die Zeit verfolgt.

Abbildung 5.4.1.2-1 zeigt am Beispiel eines Kupferbleches mit der Masse von 12,4 mg das über die gesamte Aktivierung aufgenommene, zeitabhängige Volumenanteilsprofil. Der Verlauf der Produktgastemperatur direkt hinter dem Katalysator ist ebenfalls dargestellt (Ofentemperatur 360 °C). Der gesamte Aktivierungsprozess am Millireaktor besteht aus vier Aktivierungszyklen und gilt als abgeschlossen, wenn die beiden letzten Aktivierungszyklen keine Unterschiede aufweisen. Dies ist bereits nach einem Tag der Fall, weil hier der Katalysator im Vergleich zur TG/DTA-Apparatur durch- und nicht überströmt wird. Dies bewirkt einen verbesserten Stofftransport. Zudem ist das Kupferblech im Gegensatz zum Kupfergrieß im Inneren dicht. Der Kupfergrieß ist ein Agglomerat aus Kupferpartikeln, das Hohlräume und Poren aufweist, wie die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.4.1.1-9 zeigen. Dies führt zu einem verlängerten Einfahrprozess.

Während der Zudosierung von 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff wird eine geringe Menge an Sauerstoff durch die Oxidation verbraucht. Der Sauerstoffverbrauch ist für alle vier Zyklen gleich. Nach einer kurzen Spülphase wird auf Reaktionsgas (6 % (L L⁻¹) Ethanol + 3 % (L L⁻¹) Sauerstoff) geschaltet und es werden in allen vier Zyklen nur die Produkte der Oxydehydrierung (Wasser und Acetaldehyd) im gleichen stöchiometrischen Verhältnis detektiert. Vom ersten auf den zweiten

Aktivierungszyklus kann eine leichte Aktivitätssteigerung des Katalysators beobachtet werden. Die beiden letzten Zyklen zeigen praktisch keine Unterschiede. In allen vier Zyklen durchläuft der Volumenanteil an Ethanol kurzzeitig ein Maximum (sobald auf Reaktionsgas geschaltet wird), um sich dann im Laufe der Reaktion auf einen stationären Wert einzustellen. Dieses Maximum wurde durch unterschiedliche Drücke in den Leitungen bzw. den Sättigern beim Schalten des 4-Wege-Ventils verursacht. Dadurch wurde für etwa 15 Minuten etwas mehr Ethanol eindosiert. Die Reaktion von Ethanol und Sauerstoff lässt die Temperatur des Produktgases um ca. 2 °C ansteigen.

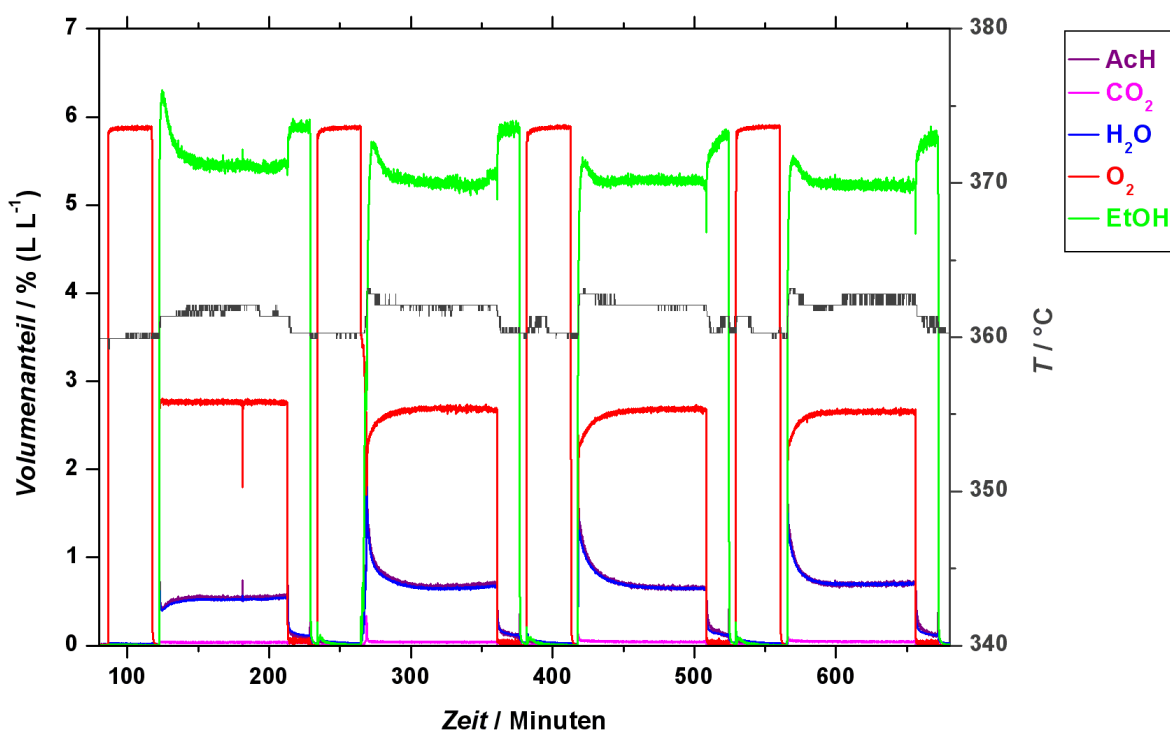


Abbildung 5.4.1.2-1: Volumenanteilsprofil bei der Aktivierung von Kupfer. Vier Aktivierungszyklen bestehend aus je einer Sequenz von: Oxidation 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff, 30 min; Spülen 5 % (L L⁻¹) Helium in Argon, 5 min; Reaktion 6 % (L L⁻¹) Ethanol und 3 % (L L⁻¹) Sauerstoff, 90 min; Reduktion 6 % (L L⁻¹) Ethanol, 15 min und Spülen 5 % (L L⁻¹) Helium in Argon, 5 min. Einwaage: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360 °C. Während der Reaktionsphase ist die Selektivität sehr hoch, sodass Wasser (blau) und Acetaldehyd (violett) übereinander liegen.

Nach der Reaktion wird das Kupfer mit Ethanol reduziert, wobei auch hier eine geringe Menge an Ethanol zu Acetaldehyd umgesetzt wird (Oxidehydrierung). Neben Acetaldehyd und Wasser kann während der Reduktionsphase auch Wasserstoff detektiert werden (Dehydrierung), welcher aber in Abbildung 5.4.1.2-1 auf Grund der geringen Mengen nicht gezeigt wird.

Die Aktivierung bei 410 °C (s. Abbildung 5.4.1.2-2) ergibt qualitativ denselben Verlauf für die Volumenanteile der detektierten Spezies wie schon zuvor für die Messung bei 360 °C erläutert. Das Problem mit den Druckstößen aus den Sättigern nach dem Schalten auf Reaktion wurde durch apparative Änderungen gelöst. Während der Oxidation des Katalysators wird annähernd die gleiche Menge an Sauerstoff verbraucht. Die Temperaturerhöhung wirkt sich vor allem auf den Ethanol-Umsatz während der Reaktion aus, der von ca. 10 % (360 °C) auf ca. 30 % (410 °C)

ansteigt. Der höhere Umsatz führt zu einem Temperaturanstieg des Produktgases von 4 °C. Weiterhin ist zu beobachten, dass während der Reaktion die Produkte Acetaldehyd und Wasser nicht mehr im stöchiometrischen Verhältnis gebildet werden. Zusätzlich kann auch ein geringer Volumenanteil an Wasserstoff detektiert werden. Die Selektivität in Bezug auf Acetaldehyd ist weiterhin sehr hoch (>95 %).

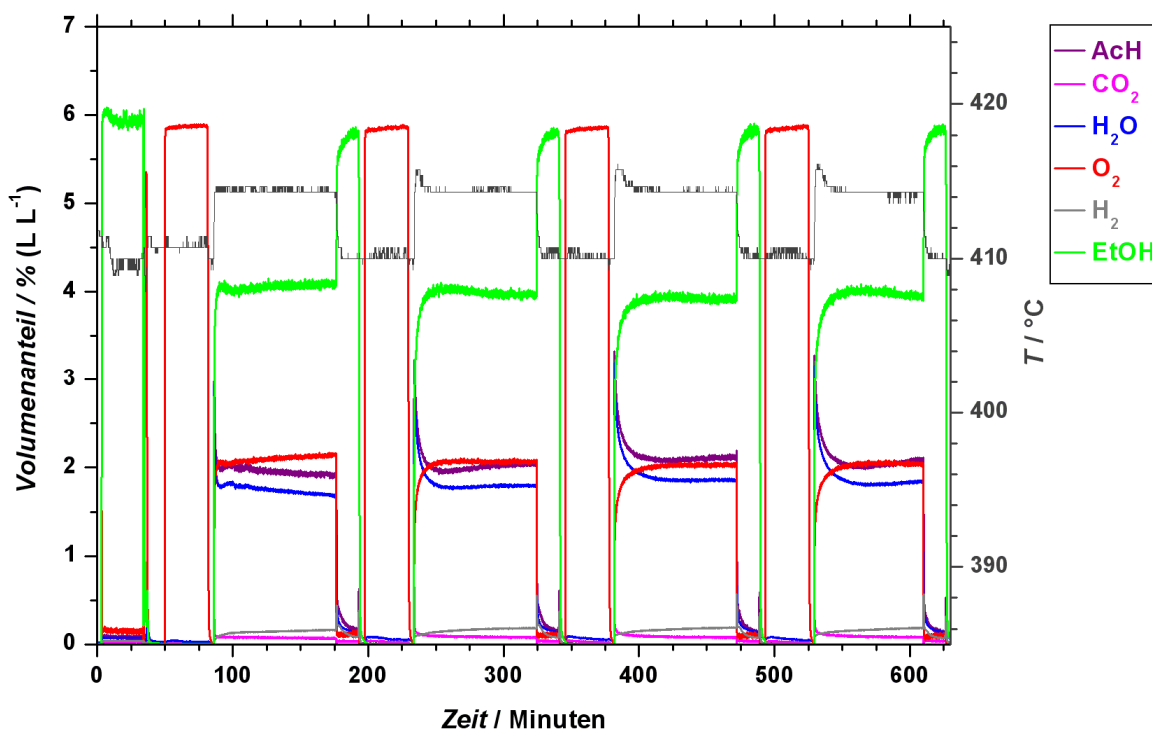


Abbildung 5.4.1.2-2: Volumenanteilsprofil bei der Aktivierung von Kupfer. Vier Aktivierungszyklen bestehend aus je einer Sequenz von: Oxidation 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff, 30 min; Spülen 5 % (L L⁻¹) Helium in Argon, 5 min; Reaktion 6 % (L L⁻¹) Ethanol und 3 % (L L⁻¹) Sauerstoff, 90 min; Reduktion 6 % (L L⁻¹) Ethanol, 15 min und Spülen 5 % (L L⁻¹) Helium in Argon, 5 min. Einwaage: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 410 °C.

Im Laufe der Reaktion des ersten Zyklus wird eine Deaktivierung des Katalysators mit einer kontinuierlichen Abnahme des Acetaldehyds und Wassers beobachtet. Diese längere Deaktivierung ist während der weiteren Zyklen nicht mehr zu beobachten. Die letzten drei Zyklen sind weitgehend identisch. Bezüglich der Reduktion sind im Vergleich zur Aktivierung bei 360 °C keine Unterschiede bemerkbar.

Die Abbildung 5.4.1.2-3 zeigt das Volumenanteilsprofil für die Aktivierung eines Kupferbleches mit der Masse von 50,3 mg bei 360 °C.

Auch eine deutlich höhere Katalysatormasse macht sich kaum im Volumenanteil an Sauerstoff während der Oxidation bemerkbar, da nur eine relativ geringe Menge an Sauerstoff verbraucht wird. Im ersten Zyklus ist die Aktivität des Katalysators nicht nur deutlich geringer als in den anderen drei Zyklen, auch die Verläufe der detektierten Spezies unterscheiden sich deutlich von den anderen Messungen und Zyklen. So zeigt der Katalysator im ersten Zyklus in der Reaktionsphase ein ausgeprägtes Maximum von Acetaldehyd und Wasser, um dann im Laufe der

Reaktion einen stationären Wert zu erreichen. In den folgenden drei Zyklen steigt der Ethanol-Umsatz von Beginn an auf deutlich höhere Werte. Die Volumenanteile an Acetaldehyd und Wasser nehmen aber nach dem Umschalten auf Reaktionsgas langsam mit der Zeit ab und streben einen stationären Wert an. Während der Umsatz bei 12,5 mg Katalysator zum Ende des vierten Zyklus ca. 12 % beträgt, steigt dieser bei 50,3 mg Katalysator bis auf ca. 55 % an. In den letzten drei Zyklen wird während der Reaktion auch eine geringe Menge des Totaloxidationsproduktes CO_2 gemessen. Die Temperatur des Produktgases steigt während der Reaktion bei der erhöhten Katalysatormasse um ca. 10°C an. Mit der höheren Masse ist innerhalb der 90 minütigen Reaktionsphase keine Stationarität des Katalysators festzustellen. Da aber der vierte Zyklus den dritten Zyklus reproduziert, gilt die Aktivierung als beendet.

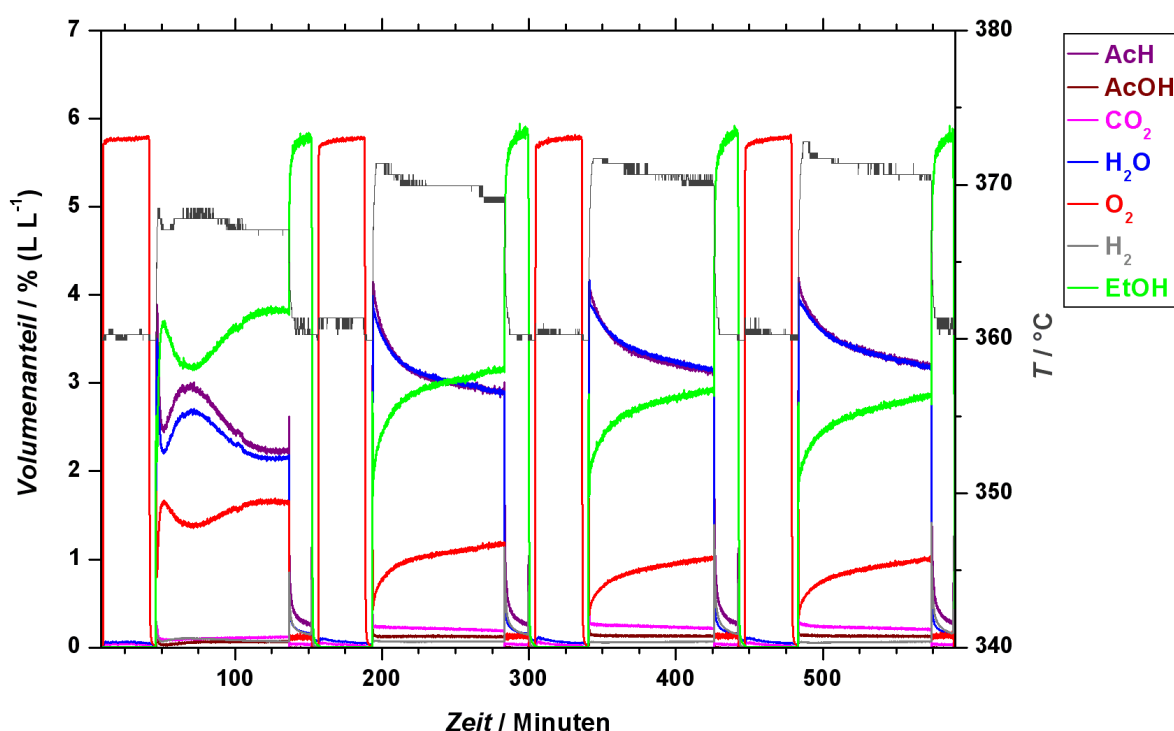


Abbildung 5.4.1.2-3: Volumenanteilsprofil bei der Aktivierung von Kupfer. Vier Aktivierungszyklen bestehend aus je einer Sequenz von: Oxidation 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 30 min; Spülen 5 % (L L^{-1}) Helium in Argon, 5 min; Reaktion 6 % (L L^{-1}) Ethanol und 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 90 min; Reduktion 6 % (L L^{-1}) Ethanol, 15 min und Spülen 5 % (L L^{-1}) Helium in Argon, 5 min. Einwaage: 50,3 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min^{-1} (STP), Temperatur: 410°C . In den Zyklen zwei bis vier liegen Wasser (blau) und Acetaldehyd (violett) übereinander.

Diskussion der Aktivierung und des Einfahrens der Katalysatoren:

Mit den Kupferblechen als Katalysator dauert die Aktivierung nicht so lange wie mit dem Kupfergrieß. Die Körner des Kupfergrießes bestehen aus einem Agglomerat von Kupferpartikeln, welche im Korninneren Hohlräume und Poren aufweisen. Diese Hohlräume schließen sich im Laufe des Einfahrprozesses, sodass sich der Katalysator noch über einen längeren Zeitraum verändert. Das Kupferblech besitzt keine Hohlräume, sodass im Wesentlichen nur Umstrukturierungen an der Oberfläche erfolgen, wobei der Katalysator wesentlich schneller eine Stationarität erreicht. Somit werden vier Einfahrzyklen als ausreichend angesehen. Die größten

Unterschiede werden zwischen dem ersten und dem zweiten Zyklus festgestellt. Dies stellt wieder die Bedeutung der Oxidations- und Reduktionsphasen heraus. In den drei letzten Zyklen ist der frisch oxidierte Katalysator am aktivsten, sowohl für die Partialoxidation als auch für die Totaloxidation. Beide Oxidationsarten deaktivieren innerhalb der Reaktionsphase mit zunehmender Zeit, wahrscheinlich bedingt durch den Abbau der Kupferoxide aus der Oxidationsphase. Sind diese abgebaut, bleibt die Totaloxidation stationär, während sich die Partialoxidation teilweise wieder leicht aktiviert, vermutlich durch die Bildung von zusätzlicher katalytisch aktiver Spezies.

Bei der Reduktion ist immer noch die Bildung von Acetaldehyd zu beobachten, begleitet von einer deutlich höheren Menge an Wasserstoff. Die Kurven von Acetaldehyd, Wasser und Wasserstoff fallen aber im Laufe der Zeit ab. Dies bedeutet, dass für die Bildung von Acetaldehyd aus dem Katalysator Sauerstoff ausgebaut wird (Oxidehydrierung). Verarmt der Katalysator an Sauerstoff, so nimmt dieser Reaktionsweg ab. Interessant ist die parallele Bildung von Wasserstoff. Dies könnte bedeuten, dass für die Dehydrierung ein anoxidiertes Katalysator nötig wäre oder dass der Wasserstoff aus der Oxidehydrierung stammen und dort wegen des Sauerstoffmangels nicht weiter umgesetzt werden könnte. In der Literatur wurde für die Oxidation von Methanol eine mehrstufige Entfernung des Wasserstoffs aus dem Methanol festgestellt, siehe Kapitel 3.6. Danach würde bei der Adsorption von Methanol der Wasserstoff der Alkoholgruppe oxidativ entfernt werden. In einem weiteren Schritt zerfällt die Methoxy-Spezies zu Formaldehyd und Wasserstoff. Liegt nun bei der Reduktion für den letzten Schritt zu wenig Sauerstoff vor, so könnte dies das Auftreten des Wasserstoffs erklären.

Mit steigender Temperatur nimmt die Bildung von Wasserstoff immer weiter zu. Dies würde bedeuten, dass immer weniger Sauerstoff am Katalysator vorliegt, bedingt durch den höheren Umsatz und der geringeren Oxidmasse, wie es aus den Wasserstoffversuchen in der TG ersichtlich ist (siehe Kapitel 5.3.1.1)

5.4.2 Transiente Kinetik-Experimente: CP-Reaktionen

Bei der heterogen katalysierten Partialoxidation von Ethanol werden als Hauptprodukte Acetaldehyd, Wasser und Kohlendioxid und als Nebenprodukte Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Essigsäure beobachtet. Als Oxidations- und/oder Zersetzungsprodukte des Acetaldehyds wurden zusätzlich noch Formaldehyd und Methanol eindeutig identifiziert. Methanol und Formaldehyd konnten allerdings bei den konzentrationsprogrammierten Reaktionen von Ethanol und Sauerstoff am Kupfer nicht in signifikanten Mengen detektiert werden. Produkte, die nur in sehr geringen Mengen gebildet wurden, sind zur besseren Übersicht in den Diagrammen nicht mit dargestellt. Im Folgenden wurde bei einer konstanten Temperatur das Sauerstoff/Ethanol-Verhältnis schrittweise verändert und die Antwort des Systems mit einem Massenspektrometer verfolgt.

In der Abbildung 5.4.2-1a sind die Volumenanteilsverläufe der detektierten Spezies nach der Reaktion von Ethanol und Sauerstoff an einem Kupferblech (12,4 mg) bei 360 °C und einem variierenden Mischungsverhältnis dargestellt. Die Messung wurde an zwei Tagen aufgenommen. Zwischen den beiden Messtagen wurde ein schwach reagierender Gasstrom (0,5 % (L L⁻¹) O₂ + 1 % (L L⁻¹) Ethanol) eingestellt, damit der Katalysator nicht deaktiviert. In Abbildung 5.4.2-1b sind Umsatz, Selektivität und Ausbeute dieser Messung dargestellt.

Nach der Oxidations- (30 min) und Spülphase (5 min) wurde auf Reaktionsgas geschaltet. Der Ethanol-Umsatz steigt sogleich auf ca. 50 % an und die Temperatur des Gasstromes nimmt sprunghaft um etwa 15 °C auf 375 °C zu (Phase A). Neben dem Reaktionsprodukt der Selektivoxidation Acetaldehyd wurden zusätzlich auch die Totaloxidationsprodukte Kohlendioxid und Kohlenmonoxid detektiert. Von Beginn an kann ein oszillierendes Reaktionsverhalten beobachtet werden. Die geringste Selektivität liegt bei 72 % und die Ausbeute an Acetaldehyd bei 38 %. Bemerkenswert ist, dass sich die Oszillationen bzw. Amplituden im Laufe der Zeit „hoch schaukeln“ und diese dann abrupt abbrechen, obwohl die Betriebsbedingungen (Ofentemperatur, Druck, Volumenstrom und Mischungsverhältnis) konstant gehalten werden. Mit dem Abbruch wird die Reaktion selektiv ($S = 96\%$) und der Ethanol-Umsatz fällt auf 17 %. Die Temperatur des Gasstromes fällt um 10 °C ab. Der Katalysator bleibt aber dann nicht stabil, sondern zeigt weiterhin bei diesen Betriebsbedingungen ein ausgeprägtes Sprungverhalten. In unregelmäßigen Zeitabständen wechselt der Katalysator zwischen Totaloxidation mit Oszillationen und stabiler Partialoxidation. In Phase B steigt der Ethanol-Umsatz im Vergleich zu Phase A nochmals an. Die geringste Selektivität steigt innerhalb der Phase minimal von 72 % auf 78 % und die Ausbeute wächst auf 45 %. Auf die Oszillationen in Phase A und B wird später nochmals eingegangen.

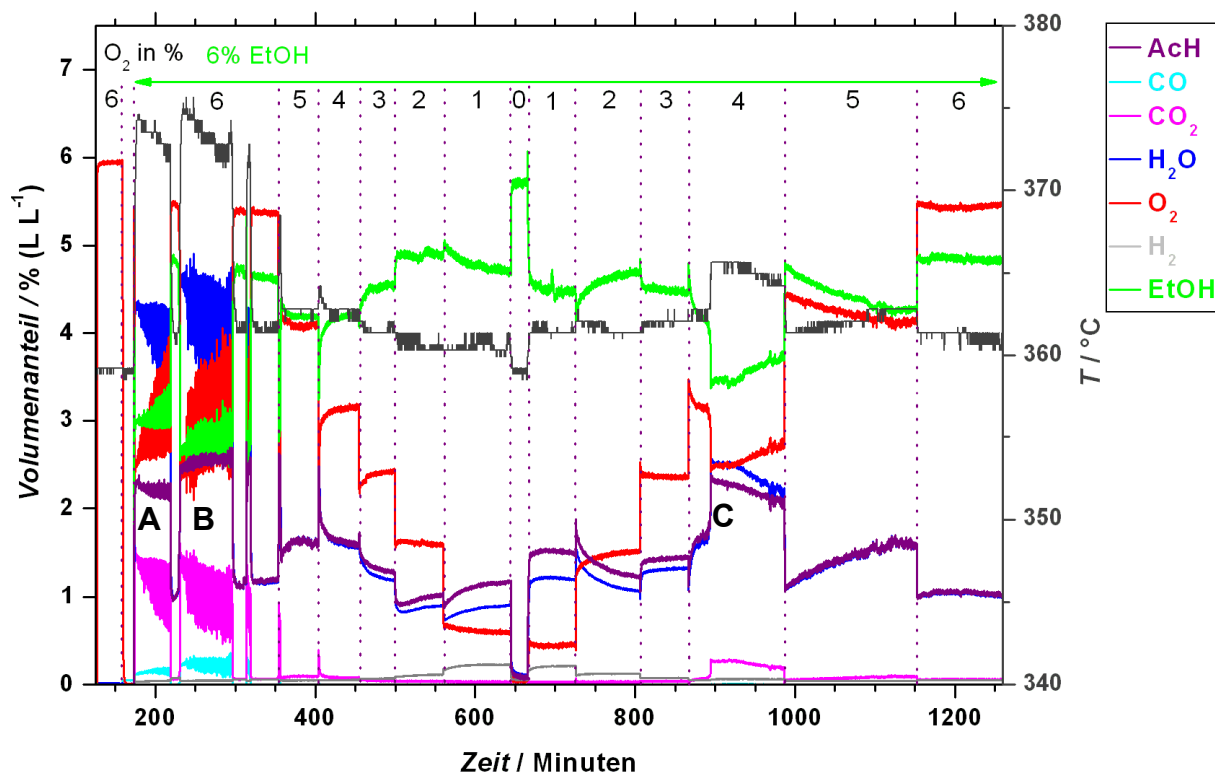


Abbildung 5.4.2-1a: Volumenanteilsprofil eines Konzentrationsprogrammierten Versuchs am Kupfer. Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (LL³) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 6 % (LL³) Sauerstoff und 6 % (LL³) Ethanol geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % geändert. Einwaage: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360 °C.

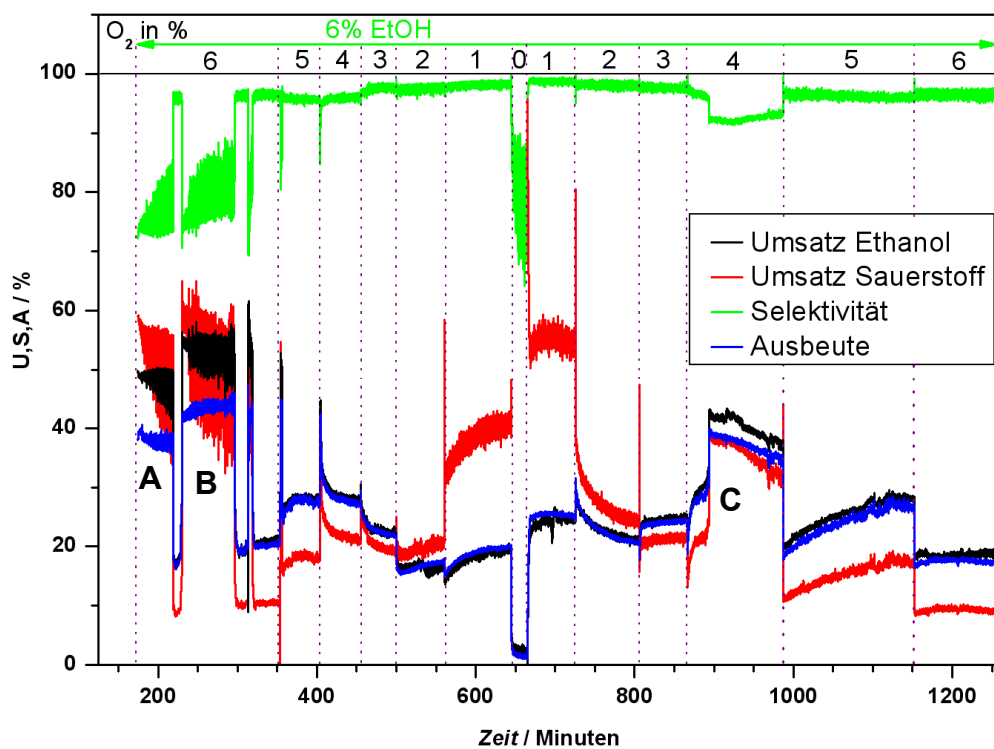


Abbildung 5.4.2-1b: Verlauf der Umsatz-, Selektivitäts- und Ausbeutekurven der CP-Reaktion in Abbildung 5.4.2-1a. Einwaage: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360 °C.

Die auftretenden starken Oszillationen und das Sprungverhalten zeigen, dass sich das untersuchte System in einem dynamischen und relativ instabilen Zustand befindet.

Unterhalb von 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff ist fast nur noch die Partialoxidation des Ethanol festzustellen und es werden keine Oszillationen mehr beobachtet. Der Ethanol-Umsatz nimmt zunächst zu und durchläuft ein Maximum ($U = 28\%$) bei 5 und 4 % (L L^{-1}) Sauerstoff, um dann bis zu 2 % (L L^{-1}) O_2 wieder abzunehmen. Bei 1 % (L L^{-1}) O_2 steigt der Ethanol-Umsatz im Vergleich zur vorherigen Stufe minimal an. Der Sauerstoff-Umsatz stagniert im Bereich von 4 bis 2 % (L L^{-1}) O_2 bei etwa 20 %, um sich dann bei 1 % (L L^{-1}) Sauerstoff auf 40 % zu verdoppeln. Mit abnehmendem Volumenanteil an Sauerstoff kann der abgespaltene Wasserstoff nicht mehr vollständig oxidiert werden und entweicht über die Gasphase, was sich in einem steigenden Volumenanteil an Wasserstoff widerspiegelt (Dehydrierung).

Nach einer 15 minütigen Reduktion mit Ethanol wurde die CP-Reaktion am Kupfer mit einer schrittweisen Erhöhung des Sauerstoffvolumenanteils fortgesetzt. Für die Volumenanteile von 1 bis 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff wird im Vergleich zu den Abwärtsstufen ein höherer Anteil an Acetaldehyd und Wasser beobachtet. Bei 1 % (L L^{-1}) O_2 steigt der Sauerstoff-Umsatz auf bis zu 55 % an. Auch in den Aufwärtsstufen kann ein kleiner Volumenanteil an Wasserstoff beobachtet werden. Ein deutlicher Unterschied im Vergleich zu den Abwärtsstufen ergibt sich bei einem Sauerstoffvolumenanteil von 4 % (L L^{-1}). Der Katalysator zeigt wiederum ein Sprungverhalten, diesmal aber hinsichtlich der Aktivität. Im Laufe der Reaktion steigt der Ethanol-Umsatz sprunghaft von 30 auf 40 % an, der von Sauerstoff von 22 auf 38 % und nimmt dann langsam mit der Zeit wieder auf 37 % (Ethanol) bzw. 31 % (O_2) ab. Mit dem Zeitpunkt des Aktivitätssprunges nimmt der Volumenanteil an Acetaldehyd von 1,7 auf 2,4 % (L L^{-1}) und der von Kohlendioxid von 0,06 auf 0,28 % (L L^{-1}) deutlich zu, sodass sich die Selektivität (im Rahmen der Messgenauigkeit von CO_2) praktisch nicht ändert (ΔS ca. 3,5 %). Mit der Totaloxidation steigt die Temperatur des Gasstromes um 3 °C an.

Wird der Sauerstoffvolumenanteil auf 5 % (L L^{-1}) und dann weiter auf 6 % (L L^{-1}) erhöht, so nehmen die Volumenanteile an Acetaldehyd und Wasser zum jeweiligen Zeitpunkt des Umschaltens stark ab und streben dann im Laufe der Reaktion einen stationären Wert an. Insgesamt führt hier die Erhöhung des Sauerstoffvolumenanteils zu einer Deaktivierung des Katalysators. Erstaunlich ist die Tatsache, dass bei 5 und 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff keine Totaloxidation und Oszillationen auftreten. In dieser Messung zeigt der Katalysator im aufsteigenden Sauerstoffast eine höhere Aktivität bezüglich der Acetaldehydproduktion und eine ruhigere Fahrweise.

Diskussion von Abbildung 5.4.2-1:

In Abbildung 5.4.2-1 kann man erkennen, dass neben der Partialoxidation auch eine Totaloxidation abläuft. Erstaunlich ist, dass trotz der auftretenden Totaloxidation keine weiteren höher oxidierten Zwischenprodukte wie Essigsäure zu sehen sind. Weiter treten Sprünge in der Aktivität und den Oszillationen auf, die aber später noch genauer diskutiert werden. Vergleicht man Phase A mit Phase B, so lässt sich feststellen, dass von Phase A zu Phase B sowohl der maximale Umsatz als auch die Ausbeute steigen (ΔU , $\Delta A = +6\%$), während die Selektivität nahezu konstant bleibt (Phase A und die ersten Minuten von Phase B). Betrachtet man die Phase B, so bleibt der Umsatz konstant, während Ausbeute und Selektivität steigen (ΔA , $\Delta S = +3\%$). Bei einer reinen Folgereaktion von Ethanol \rightarrow Acetaldehyd \rightarrow CO₂ würde mit steigendem Umsatz die Selektivität und damit auch die Ausbeute sinken. Die Kurvenverläufe widersprechen jedoch diesem Trend. Dies ist ein Hinweis darauf, dass hier die Totaloxidation und die Partialoxidation als parallele Reaktionswege vorliegen, wie es in Abbildung 5.4.2-2 dargestellt ist.

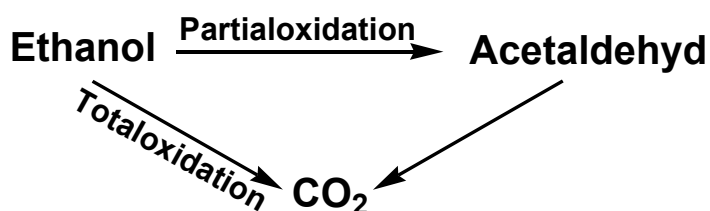


Abbildung 5.4.2-2: Schematische Darstellung der Hauptreaktionspfade.

Ein Vergleich der Umsätze und Ausbeuten der Abwärtsstufen mit denen der Aufwärtsstufen zeigt, dass auch hier das Phänomen der Hysterese erkennbar ist. In den Aufwärtsstufen werden bei 1 bis 3 % (L L^{-1}) O₂ höhere Umsätze im Vergleich zu den Abwärtsstufen erreicht. Obwohl der Volumenanteil an Sauerstoff im Eduktstrom schrittweise erhöht wird, bleibt der Ethanol-Umsatz für 1 bis 3 % (L L^{-1}) Sauerstoff annähernd konstant. Der Sauerstoffumsatz nimmt dagegen proportional zu $c_0(\text{O}_2)^{-1}$ ab. Daraus resultiert, dass die ablaufende Reaktion in diesem Bereich nullter Ordnung bezüglich des Sauerstoffs ist.

Bei einem Sauerstoffvolumenanteil von 4 % (L L^{-1}) im aufsteigenden Ast steigen die Ethanol- und Sauerstoffumsätze im Laufe der Reaktion sprunghaft an (s. Abbildung 5.4.2-1, C) und nehmen dann mit der Zeit wieder leicht ab. Die Selektivität verringert sich während dieses Anstiegs des Umsatzes nur um 3,5 %. Da sowohl die Selektivoxidation als auch die Totaloxidation sprunghaft ansteigen und sich die Selektivität kaum ändert, kann vermutet werden, dass sowohl für die Partial- als auch für die Totaloxidation ein gemeinsamer Vorläufer existiert und somit beide Reaktionen nach einem Parallelreaktions- und nicht nach einem Folgereaktionsschema ablaufen. In Analogie zu den Ergebnissen der Methanol- und Ethanolmessungen in der Literatur (Kapitel 3.6.1) wird vermutet, dass der gemeinsame Vorläufer eine Ethoxyspezies ist (ein experimenteller Nachweis steht noch aus).

Es ist auffällig, dass sowohl Partial- als auch Totaloxidation, welche vermutlich parallel ablaufen, sehr schnell und relativ stark die Aktivität ändern, ohne eine nennenswerte Auswirkung auf die Selektivität. Wenn eine der beiden Reaktionen ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt wäre, so würde sich wahrscheinlich bei einer so starken Aktivitätsänderung die Selektivität ebenfalls deutlich ändern. Daher besteht die Vermutung, dass die Bildung der Ethoxyspezies unter den gegebenen Bedingungen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein könnte. Nimmt die Bildung der Ethoxyspezies schlagartig zu, so könnte das zusätzliche Angebot mit gleicher Selektivität abreagieren.

5.4.2.1 Oszillationen

In diesem Abschnitt sollen die in den Messungen auftretenden Oszillationen genauer betrachtet werden. Über die Oszillationen bekommt man relativ leicht Informationen über den Katalysemechanismus, da sie sozusagen inhärente instationäre Experimente darstellen. Nachteil dabei ist, dass sie nur indirekt gesteuert werden können, d. h. man muss die Bedingungen kennen, bei denen sie auftreten. Die Abbildungen 5.4.2.1-1 und 5.4.2.1-4 zeigen Ausschnitte aus Messungen, in denen Oszillationen auftreten. Vergleicht man die Abbildungen, so kann man feststellen, dass die Oszillationen unterschiedlich ausgeprägt sind.

Abbildung 5.4.2.1-1 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus der Abbildung 5.4.2-1a (Phase B) während die Reaktion einen oszillierenden Charakter aufweist (Minute 275 bis 280).

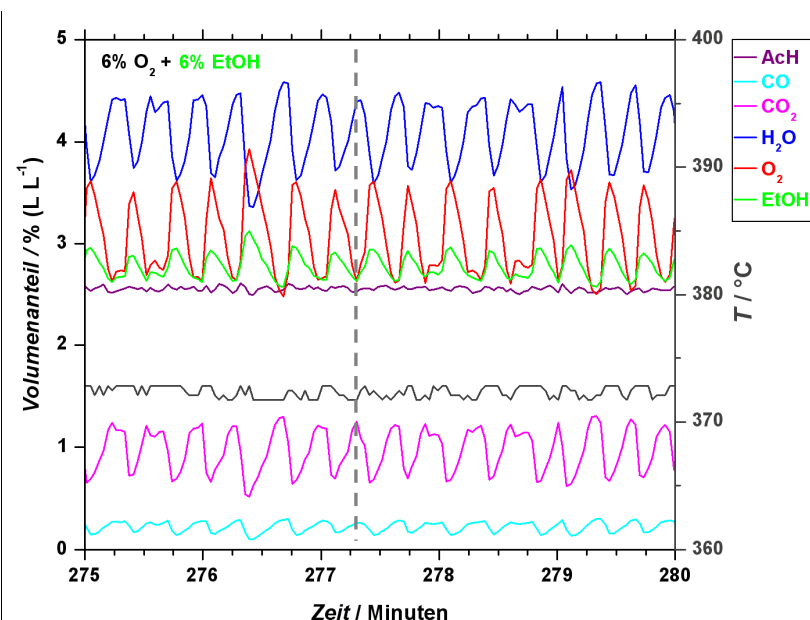


Abbildung 5.4.2.1-1: Oszillationen bei 6 % (L L⁻¹) Ethanol, 6 % (L L⁻¹) O₂ (abwärts) und 360 °C. Katalysatormasse: 12,4 mg | Durchfluss: 80 ml min⁻¹ (STP).

Oszillationen sind bei fast allen relevanten Gaskomponenten festzustellen. Lediglich der Volumenanteil an Acetaldehyd bleibt über die Zeit hinweg relativ stabil. Die Edukte Ethanol und Sauerstoff zeigen dabei ein gegenläufiges Verhalten zu den Produkten der Totaloxidation CO_2 , CO und Wasser. CO scheint dabei um wenige Sekunden verzögert dem CO_2 zu folgen. Die Periodendauer liegt in etwa bei 20 Sekunden. Eine Kopplung der Temperatur des Gasstromes mit den Oszillationen wird aufgrund der Trägheit des Thermoelements (1,6 mm dick) kaum beobachtet.

Diskussion der Oszillationen in Abbildung 5.4.2.1-1:

Es ist auffällig, dass die Edukte und die Produkte der Totaloxidation oszillieren, während der Acetaldehyd nahezu konstant gebildet wird. Diese Tatsache macht eine reine Folgereaktion von Ethanol zu Acetaldehyd und dann weiter zu CO_2 und CO unwahrscheinlich, da sich dann die Oszillationen von den Edukten über den Acetaldehyd zu CO_2 und CO fortsetzen müssten. Aus dem zeitlichen Verlauf der Komponenten Acetaldehyd, Wasser, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Ethanol und Sauerstoff kann gefolgert werden, dass die Totaloxidation und die Partialoxidation parallel über unterschiedliche Zentren ablaufen müssen und diese Zentren bei bestimmten Betriebsbedingungen koexistent auftreten können. Das Zentrum für die Totaloxidation scheint für diese Oszillationen verantwortlich zu sein. Bemerkenswert ist, dass sich die Schwankungen der Edukte nicht im Acetaldehyd widerspiegeln. Im Folgenden wird versucht eine Erklärung für dieses Verhalten zu finden.

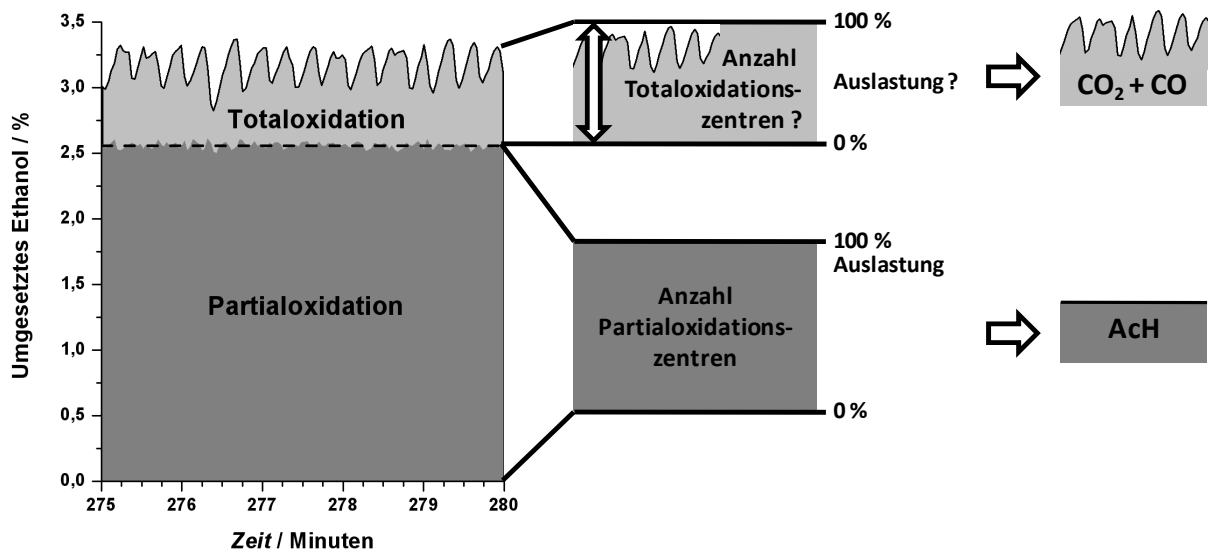


Abbildung 5.4.2.1-2: Schematische Darstellung zur Erklärung des unterschiedlichen Oszillationsverhaltens der Total- und Partialoxidation. Ist die Anzahl der Partialoxidationszentren konstant und liegt Ethanol im Überschuss vor, könnten die Partialoxidationszentren voll ausgelastet sein und somit eine konstante Acetaldehydbildung bedingen. Das Totaloxidationszentrum ist vermutlich instabil und bedingt die Oszillationen bei den Edukten und bei CO/CO_2 .

In Abbildung 5.4.2.1-2 ist eine mögliche Erklärung schematisch angedeutet. Danach könnten durch einen Ethanolüberschuss alle Partialoxidationszentren mit Ethanol belegt sein. Bleibt nun die Anzahl der katalytischen Partialoxidationszentren konstant, so bestimmen diese die gebildete Menge an Acetaldehyd. Der für die Partialoxidation benötigte Sauerstoff wird wahrscheinlich aus dem Katalysator ausgebaut, da auch nach dem Wegschalten des Sauerstoffs noch über einen gewissen Zeitraum Acetaldehyd gebildet wird. Der Katalysator regeneriert sich jedoch mit Gasphasensauerstoff, der aber hier oszilliert. Somit wäre zu vermuten, dass davon auch die Partialoxidationszentren betroffen wären. Das schwankende Angebot an Gasphasensauerstoff könnte aber durch Sauerstoff aus dem Kupferbulk ausgeglichen werden, sodass für die Regeneration der katalytisch aktiven Oberflächenspezies eine konstante Menge an Sauerstoff zu Verfügung steht und somit die Anzahl der Partialoxidationszentren ebenfalls konstant bleibt. Bei längeren Periodendauern ist diese Pufferwirkung wahrscheinlich nicht mehr ganz so effektiv, weil der Sauerstoffvorrat im Kupferbulk begrenzt ist. In Folge dessen würde dann auch der Acetaldehyd zu Schwankungen neigen.

Eine weitere mögliche Erklärung wäre eine räumliche Trennung der beiden Oxidationsspezies, wie es Abbildung 5.4.2.1-3 verdeutlicht. Würde die Partialoxidation im vorderen Bereich des Reaktors erfolgen, so wären dort die Eduktkonzentrationen und somit auch die Acetaldehydkonzentration konstant. Die oszillierende Totaloxidation könnte im hinteren Teil des Reaktors ablaufen. Unter der Bedingung, dass bevorzugt das Ethanol umgesetzt wird (d. h. der Acetaldehyd reagiert nicht weiter ab), könnten so der stabile Acetaldehyd und die oszillierenden Edukte und Totaloxidationsprodukte erklärt werden.

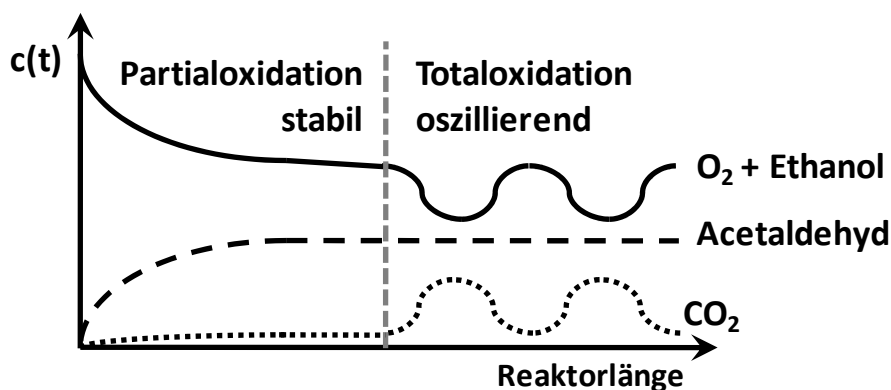


Abbildung 5.4.2.1-3: Schematische Darstellung zur Erklärung des unterschiedlichen Oszillationsverhaltens der Total- und Partialoxidation. Die Oxidationsspezies könnten räumlich getrennt sein. Im vorderen Reaktorbereich erfolgt die stabile Partialoxidation, während im hinteren Bereich die oszillierende Totaloxidation abläuft, unter der Bedingung, dass Acetaldehyd nicht weiter reagiert.

Die Ursache für die auftretenden Oszillationen ist noch unklar, in der Literatur (siehe Kapitel 3.6.2 [Wer1997]) wird aber ein Mechanismus postuliert, der einen Redoxzyklus des Kupfers mit der Ausbildung unterschiedlicher selektiver Phasen beinhaltet.

In den Abbildungen 5.4.2.1-4a sind unterschiedliche Oszillationen bei 2 % (L L⁻¹) Ethanol und 3 bis 4 % (L L⁻¹) Sauerstoff zu sehen. Diese Oszillationen sind sowohl in den Abwärts- als auch in den Aufwärtsstufen zu finden. Die Periodendauer ist von der Sauerstoffkonzentration abhängig. Bei 4 % (L L⁻¹) O₂ beträgt sie 31 Minuten im absteigenden und 20 Minuten im aufsteigenden Ast. Bei 3 % (L L⁻¹) O₂ ist sie in beiden Ästen gleich und beträgt etwa 44 Minuten.

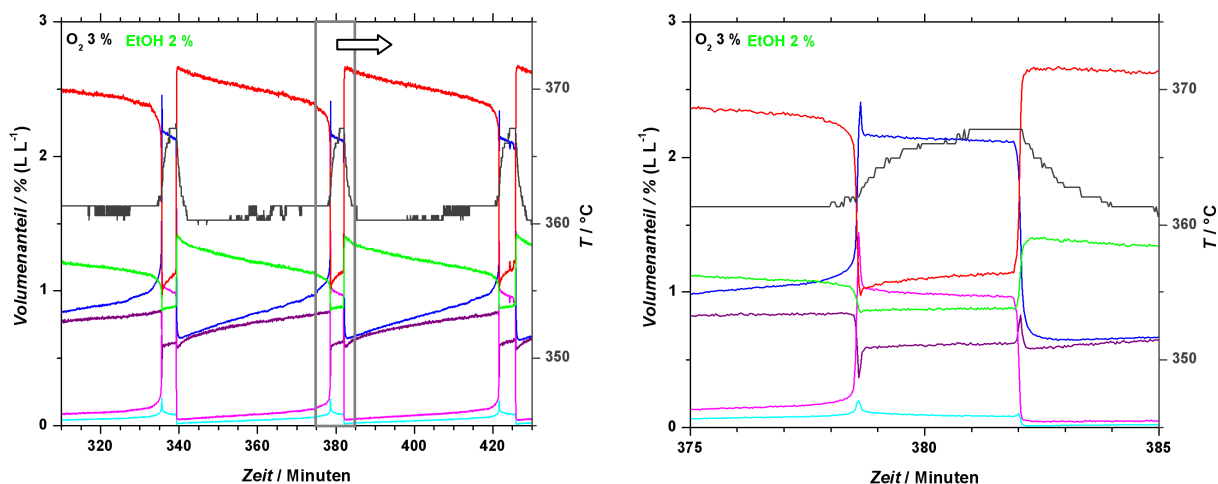


Abbildung 5.4.2.1-4a: Oszillationen bei 2 % (L L⁻¹) Ethanol, 3 % (L L⁻¹) O₂ (abwärts) und 360 °C. Katalysator-Masse: 12,4 mg, Durchfluss: 80 ml min⁻¹ (STP). Die Abbildung rechts zeigt einen Ausschnitt der linken Abbildung.

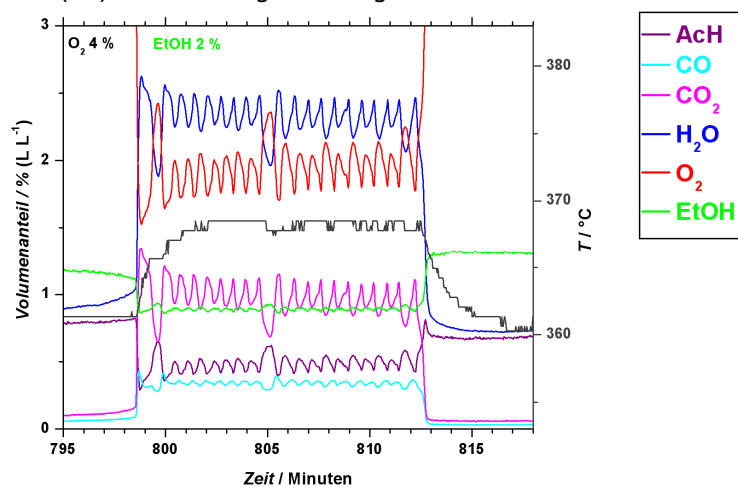


Abbildung 5.4.2.1-4b: Oszillationen bei 2 % (L L⁻¹) Ethanol, 4 % (L L⁻¹) O₂ (aufwärts) und 360 °C. Katalysator-Masse: 12,4 mg, Durchfluss: 80 ml min⁻¹ (STP).

Im Vergleich zu den Oszillationen in Abbildung 5.4.2.1-1 haben die in Abbildung 5.4.2.1-4a sehr hohe Amplituden. Am Anfang einer Periode ist der Katalysator sehr selektiv, aber relativ wenig aktiv (relativ in der Periode). Im Laufe der Zeit steigen die Aktivität und die Temperatur unter geringer Abnahme der Selektivität langsam an. Wenige Minuten bevor der Katalysator springt, beschleunigt sich die Totaloxidation und geht dann direkt in den Sprung über. Beim Sprung steigt die Totaloxidation innerhalb weniger Sekunden massiv an, sodass die Selektivität auf unter 50 % fällt. Die Totaloxidation durchfährt ein Maximum und erreicht etwa 13 Sekunden nach Sprungbeginn ein Plateau von etwa drei Minuten Dauer (bei 3 % (L L⁻¹) O₂, bei 4 % (L L⁻¹) O₂ etwa 30 Sekunden). Dann wird der Katalysator innerhalb weniger Sekunden wieder selektiv und die

Periode beginnt von vorne. Die Acetaldehydproduktion verringert sich mit dem Sprung deutlich und durchschreitet parallel zum CO_2/CO -Maximum ein Minimum. Bei dem zweiten Sprung wird der Acetaldehyd nur kurz gestört, setzt sich aber dann auf gleicher Höhe wie im Plateau fort. Die Temperatur steigt nach dem ersten Sprung weiter an und stabilisiert sich anschließend für etwa eine Minute, um im weiteren Verlauf mit dem zweiten Sprung wieder exponentiell abzunehmen. In Abbildung 5.4.2.1-4b ist eine einmalig aufgetretene Variante des Plateaus zu sehen. Sie tritt in der gleichen Messung wie die Oszillationen in Abbildung 5.4.2.1-4a auf und dies bei 4 % (L L^{-1}) O_2 im aufsteigenden Ast. Es treten kleine Oszillationen mit einer Periodendauer von 40 Sekunden auf. Interessant hierbei ist, dass das Ethanol weitgehend konstant ist, während der Acetaldehyd und der Sauerstoff gegenläufig zu CO_2 und CO oszillieren.

Diskussion der Oszillationen von Abbildung 5.4.2.1-4:

Bei dieser Messung ist die Ethanolkonzentration mit 2 % (L L^{-1}) deutlich niedriger als in der zuerst besprochenen Messung (6 % (L L^{-1}) Ethanol, Abbildung 5.4.2-1). Dass dies möglicherweise relevant ist, sieht man daran, dass nun bei den Sprüngen der Totaloxidation auch der Acetaldehyd beeinflusst wird, d. h. Totaloxidation und Partialoxidation konkurrieren direkt miteinander um das Ethanol. Besonders deutlich wird dies in Abbildung 5.4.2.1-4b. Im Gegensatz zur Messung in Abbildung 5.4.2.1-1 ist hier das Ethanol beim maximalen gemessenen Umsatz relativ stabil, während der Acetaldehyd und die Totaloxidationsprodukte entgegengesetzt oszillieren. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass auf dem Weg von der Gasphase zu den katalytischen Zentren ein geschwindigkeitsbegrenzender Schritt für den Antransport von Ethanol existieren könnte. Dafür spricht auch, dass trotz steigendem Sauerstoffangebot der maximale Ethanolumsatz sowohl bei der Partial- als auch bei der Totaloxidation im Sauerstoffbereich von 3 bis 6 % (L L^{-1}) nahezu konstant ist.

Im Vergleich zu den vorherigen Oszillationen haben die in Abbildung 5.4.2.1-4a eine sehr lange Periodendauer. Dies deutet auf eine Bulkbeteiligung hin. Auf der anderen Seite erfolgen die Sprünge innerhalb weniger Sekunden und die Plateauphase dauert auch nicht sehr lange. Dies spricht eher für Oberflächenprozesse. Im Folgenden werden Überlegungen zu den ablaufenden Prozessen angestellt.

Möglicherweise wird der Bulk ab Periodenbeginn mit Sauerstoff gefüllt, wodurch die Aktivität steigt. Ist der Bulk gefüllt, so wird die Oberfläche oxidiert und die Totaloxidation kommt beschleunigt in Gang. Der Katalysator springt und durch den erhöhten Sauerstoffbedarf der Totaloxidation werden zunächst die Oberfläche und möglicherweise dann auch der Bulk reduziert. Das Plateau könnte auf eine begrenzte Ethanolzufuhr zurückzuführen sein. Ist die Reduktion abgeschlossen, springt der Katalysator wieder und wird selektiv. Die Länge der Plateauphase würde dann mit der Menge des eingebauten Sauerstoffs zusammenhängen. Bei

3 % (L L⁻¹) O₂ ist die Oxidationsphase länger als bei 4 % (L L⁻¹) O₂, in Folge dessen hier mehr Sauerstoff eingebaut werden könnte. Leider fehlen Informationen über den Oxidationszustand des Katalysators, um die Überlegungen zu stützen.

In Abbildung 5.4.2.1-5 sind Oszillationen bei 2 % (L L⁻¹) Ethanol und 3 % (L L⁻¹) Sauerstoff (410 °C) zu sehen, wobei man diese als Überlagerung von zwei unterschiedlichen Oszillationen sehen könnte. Die Großen haben eine lange Periodendauer mit einer Länge von etwa 1,6 Minuten, die Kleinen haben eine kurze Periodendauer von etwa 17 Sekunden.

In Abbildung 5.4.2.1-6 sind Konzentrationssprünge bei 6 % (L L⁻¹) Ethanol und 4 % (L L⁻¹) Sauerstoff (410 °C) zu sehen. Das herausstechende Merkmal sind hier die Sprünge in der Katalysatoraktivität. Diese ändert sich sprunghaft innerhalb von einigen Sekunden bis etwa eine halbe Minute und davon sind sowohl die Partial- als auch die Totaloxidation betroffen.

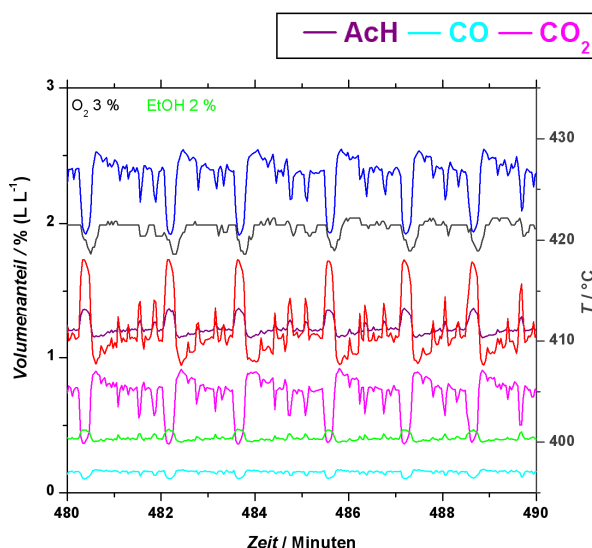


Abbildung 5.4.2.1-5: Oszillationen bei 2 % (L L⁻¹) Ethanol, 3 % (L L⁻¹) O₂ (aufwärts) und 410 °C. Katalysator-Masse: 12,4 mg, Durchfluss: 80 ml min⁻¹ (STP).

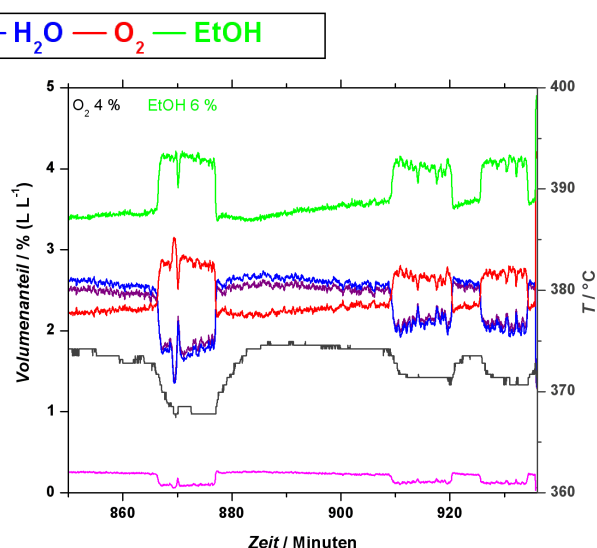


Abbildung 5.4.2.1-6: Oszillationen bei 6 % (L L⁻¹) Ethanol, 4 % (L L⁻¹) O₂ (aufwärts) und 360 °C. Katalysator-Masse: 24 mg, Durchfluss: 80 ml min⁻¹ (STP).

Diskussion der Oszillationen in den Abbildungen 5.4.2.1-5 und 5.4.2.1-6:

Die Oszillationen in Abbildung 5.4.2.1-5 könnte man als Überlagerung von zwei unterschiedlichen Oszillationen sehen. Die kleinen und schnellen Oszillationen könnten nur an der Oberfläche ablaufen, während die großen und langsamen mehr unter Beteiligung des Bulks erfolgen.

Die Oszillationen in Abbildung 5.4.2.1-6 geben wieder einen Hinweis darauf, dass der Totaloxidation und der Partialoxidation eine gemeinsame Spezies vorgelagert ist, die ebenfalls sprunghaft reagiert.

Zusammenfassend lässt sich aus den Ergebnissen der bisher diskutierten Messungen das in der Abbildung 5.4.2.1-7 schematisch dargestellte vermutete Reaktionsschema aufstellen.

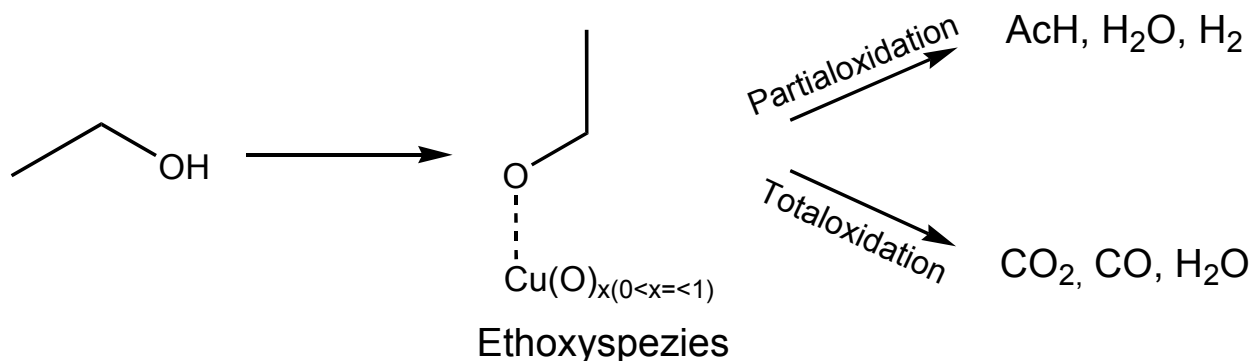


Abbildung 5.4.2.1-7: Schematische Darstellung des Reaktionsnetzes für die Reaktion von Ethanol am Kupfer.

Zu Beginn adsorbiert das Ethanol auf der Katalysatoroberfläche unter Bildung einer Ethoxyspezies. Die Ethoxyspezies konnte in dieser Arbeit mit den vorhandenen Methoden nicht nachgewiesen werden, sie wurde aber in der Literatur erwähnt (siehe Kapitel 3.6.1) und wäre eine Analogie zur Methoxyspezies. Für die Adsorption muss der Katalysator anoxidiert sein (Cu(O)_x mit $x > 0$). An metallischem Kupfer war kein Umsatz festzustellen. Diese Ethoxyspezies reagiert dann über die Partial- und die Totaloxidation ab, welche einem Parallelreaktionsmechanismus folgen und über unterschiedliche katalytische Zentren ablaufen. Weiterhin scheint bei niedrigen Ethanolkonzentrationen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bildung der Ethoxyspezies zu sein.

Die Oszillationen treten immer in Verbindung mit der Totaloxidation auf. In der Literatur (siehe Kapitel 3.6.2) wird erwähnt, dass der Katalysator sehr empfindlich auf Änderungen der Oberflächentemperatur reagiert. Da bei der Totaloxidation sehr viel Wärme frei wird, könnte dies bei einer schlechten Wärmeabfuhr zu einem Hitzestau führen. Die damit verbundene Temperaturerhöhung könnte den Katalysator instabil werden lassen. Weiter konnte festgestellt werden, dass die Oszillationen im Bereich von einem O_2 /Ethanol-Verhältnis von 1 bis 2 auftreten. Der Vergleich von den Ethanol-Messungen mit den TG-Wasserstoff-Versuchen lässt vermuten, dass die Oszillationen im Übergangsbereich zwischen reduziertem und oxidiertem Katalysator auftreten.

5.4.2.2 Einfluss der Temperatur

Um weitere Informationen über die Wirkungsweise von Kupfer zu erhalten, wurde der Einfluss der Temperatur auf die CP-Reaktion von Ethanol überprüft. Dazu wurden Kupferbleche mit einer Masse von 12,4 mg derselben Messprozedur wie in Kapitel 5.4.2 jedoch bei höheren Ofentemperaturen unterzogen. Die Untersuchungen wurden bei Temperaturen von 360, 410 und 440 °C durchgeführt.

Die Volumenanteilsverläufe der Edukte und Produkte für ein CP-Reaktionsexperiment bei 410 °C sind in der Abbildung 5.4.2.2-1 gezeigt.

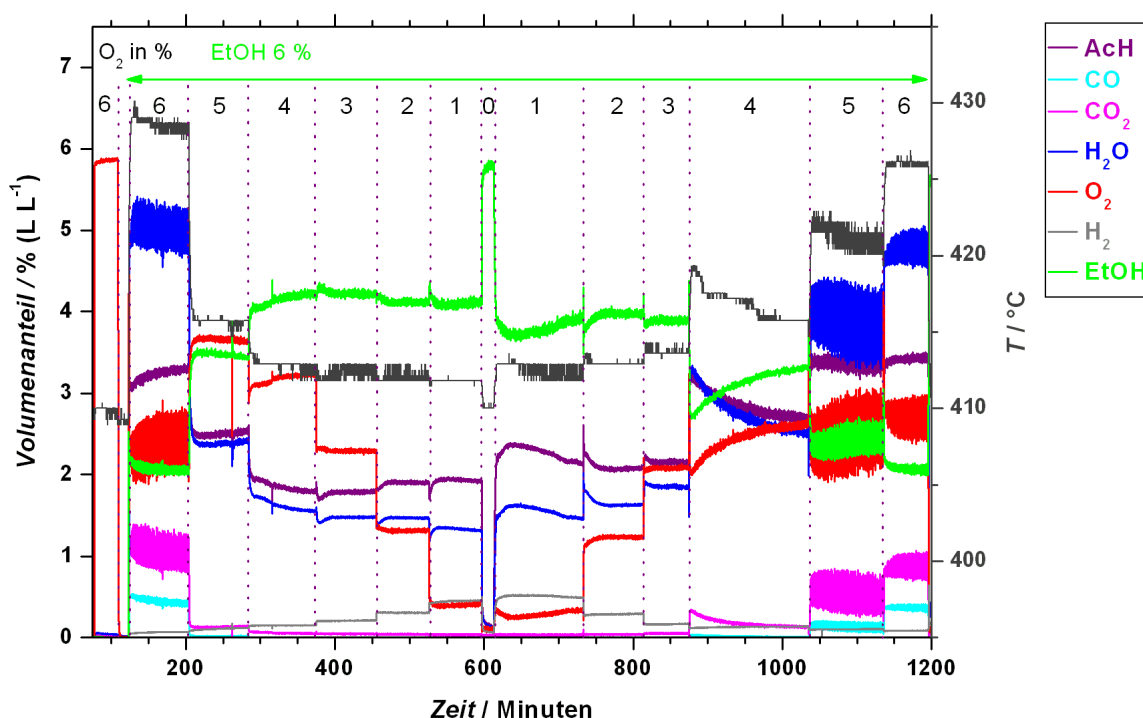


Abbildung 5.4.2.2-1: Volumenanteilsprofil eines konzentrationsprogrammierten Versuchs am Kupfer. Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff wird auf Reaktionsgas mit 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff und 6 % (L L⁻¹) Ethanol geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wird sprunghaft um 1 % (L L⁻¹) geändert. Sowohl die Abwärtsstufen als auch die Aufwärtsstufen sind dargestellt. Einwäge: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 410 °C.

Der Bereich des Sauerstoffvolumenanteils, bei dem die Reaktion ein oszillierendes Reaktionsverhalten zeigt, ist hier größer als bei 360 °C. Die Oszillationen treten auch in den Aufwärtsstufen bei 5 und 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff auf. Weiterhin fällt auf, dass die Amplituden der Oszillationen gleich zu Beginn ihre volle Größe erreichen und diese im Verlauf der Reaktion nicht weiter zunehmen. Das bei 360 °C beobachtete unregelmäßige Sprungverhalten des Katalysators zwischen Partial- und Totaloxidation bleibt hier aus. Die Abbildung 5.4.2.2-1 zeigt deutlich den Einfluss des Sauerstoff/Ethanol-Verhältnisses auf die gebildeten Produkte. Höhere Sauerstoffvolumenanteile führen zu einem hohen Verbrennungsanteil, niedrige Sauerstoffvolumenanteile dagegen zu einer Bildung von Wasserstoff. Sobald die Totaloxidation

auftritt, wird eine Temperaturerhöhung des Gasstromes registriert. Weiterhin ist zu beobachten, dass bei 410 °C die in Bezug auf die Acetaldehydproduktion katalytisch aktive Spezies nun auch bei den Sauerstoffvolumenanteilen von 5 und 6 % (L L^{-1}) scheinbar stabil ist. Die Umsätze, die Selektivität und die Ausbeute dieser Messung sind in Abbildung 5.4.2.2-2 dargestellt.

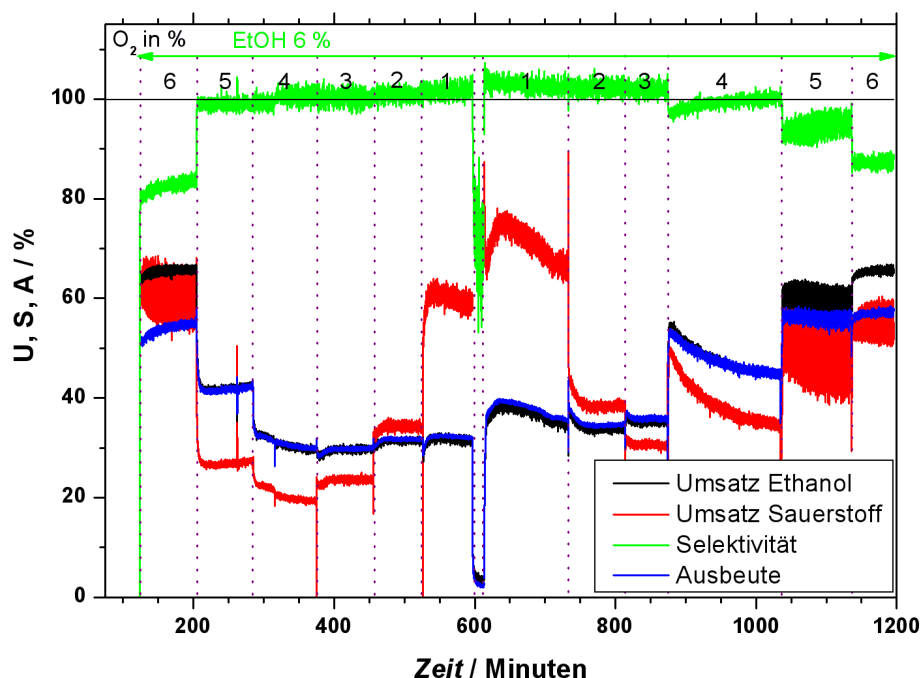


Abbildung 5.4.2.2-2: Verlauf der Umsatz-, Selektivitäts- und Ausbeutekurven der CP-Reaktion von Ethanol und Sauerstoff an einem Kupferblech. Einwaage: 12,4 mg, Volumenstrom: 80 ml min^{-1} (STP), Temperatur: 410 °C. In den Bereichen mit sehr hoher Selektivität liegen die Kurven von Umsatz Ethanol (schwarz) und Ausbeute (blau) übereinander.

Mit steigender Temperatur nehmen die Umsätze und die Acetaldehyd-Ausbeute zu (vergleiche die Abbildungen 5.4.2-1b und 5.4.2.2-2). Vor allem in den Aufwärtsstufen werden bei 410 °C für höhere Sauerstoffvolumenanteile größere Ethanol-Umsätze, verbunden mit einer geringeren Selektivität bezüglich des Acetaldehyds, gemessen. Die Sauerstoff-Umsätze haben ein Minimum bei 3 bis 4 % (L L^{-1}) O_2 . Die höchsten Ausbeuten an Acetaldehyd werden bei dieser Messung bei 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff erreicht ($A = 56 \%$). Die Selektivitäten erreichen für Konzentrationen von 1 bis 4 % (L L^{-1}) an Sauerstoff einen Wert von etwa 100 % und sinken dann bis auf knapp über 80 % für die höheren Sauerstoffvolumenanteile. Sowohl in den Abwärtsstufen als auch in den Aufwärtsstufen wird bei kleinen Sauerstoffvolumenanteilen keine bzw. eine sehr geringe Veränderung des Ethanol-Umsatzes verzeichnet, obwohl ein Sauerstoffsprung stattfindet. Weiterhin kann man im Vergleich zu den Abwärtsstufen für die Aufwärtsstufen auch bei dieser Temperatur eine höhere Aktivität des Katalysators feststellen.

Diskussion der Abbildung 5.4.2.2-2, CP-Reaktion bei 410 °C:

Temperatursprünge von 50 bzw. 30 °C sind normalerweise für eine Partialoxidation relativ groß. Bezogen auf viele andere Reaktionssysteme bedeutet dies ein Unterschied von Minimal- zu Vollumsatz bzw. von Selektivoxidation zu Totaloxidation. Hier im Kupfer-Ethanol-System bewirkt im Sauerstoffbereich von 4 bis 1 % (L L⁻¹) O₂ ein Temperaturanstieg von 50 °C von 360 auf 410 °C lediglich einen Ethanol-Umsatzanstieg von etwa 10-15 %. Dies könnte ein Hinweis auf eine Stofftransporthemmung sein. Es könnte aber auch sein, dass die Temperaturänderung einen Einfluss auf die Katalysatorzusammensetzung (d. h. Katalysatorspezies) hat und möglicherweise der temperaturbedingte Umsatzanstieg durch eine Abnahme der katalytisch aktiven Spezies verringert wird.

Im Bereich von 1 bis 4 % (L L⁻¹) O₂ für die Abwärtsstufen und von 1 bis 3 % (L L⁻¹) O₂ für die Aufwärtsstufen sind der Ethanol-Umsatz und die Acetaldehyd-Ausbeute nahezu konstant, während der Sauerstoff-Umsatz mit sinkendem Sauerstoffvolumenanteil stark ansteigt. Daraus lässt sich ableiten, dass in diesem Bereich die Reaktion von Ethanol und Sauerstoff am Kupfer nullter Ordnung bezüglich des Sauerstoffs ist. Dies ist aber verbunden mit einem deutlichen Anstieg der Wasserstoffkonzentration mit fallendem Sauerstoffvolumenanteil. Dies spricht dafür, dass Teilreaktionen zur Bildung von Acetaldehyd in gewissem Maße unabhängig von der Sauerstoffkonzentration sind und die Oxidation von Teilen des Wasserstoffs erst hinterher erfolgt. Ist dann zu wenig Sauerstoff vorhanden, entweicht der Wasserstoff in die Gasphase. Das würde auch bedeuten, dass Wasserstoff im Vergleich zum Ethanol das schlechtere Reduktionsmittel ist, da der Sauerstoff bevorzugt zur Oxidation des Ethanols zu Acetaldehyd genutzt wird.

Die Oszillationen werden mit zunehmender Temperatur schneller und kleiner in der Amplitude.

Um einen besseren Überblick über die ganzen Messungen zu gewinnen und die Auswertung zu vereinfachen, wurden die Ethanol- und Sauerstoff-Umsätze, die Acetaldehyd-Ausbeuten und Selektivitäten unmittelbar vor den Sauerstoffsprüngen bestimmt und in Diagrammen zusammengefasst. Für eine detaillierte kinetische Auswertung fehlen die Informationen zu den Spezies auf der Katalysatoroberfläche und im Katalysatorbulk. Es sind lediglich Konzentrationen und zeitliche Verläufe der Gasphasenkomponenten verfügbar. Aus diesem Grund wurde zunächst eine Auswertung nach einem Potenzansatz ohne Beteiligung der Katalysatorspezies versucht:

$$\frac{d[O_2]}{d\tau} = -k' \cdot [EtOH]^n \cdot [O_2]^m \quad (\text{Glg. 5.4.2.2-1})$$

Während der CP-Versuche blieb die Eingangskonzentration von Ethanol konstant und die vom Sauerstoff wurde verändert. Da während der Versuche lediglich zwei unterschiedliche Ethanolkonzentrationen eingesetzt wurden und diese über den kompletten CP-Versuch konstant gehalten wurden, wurde das Ethanol bei der Auswertung des Sauerstoffs vereinfachend als konstant angesehen und mit in die Geschwindigkeitskonstante einbezogen.

$$\frac{d[O_2]}{d\tau} = -k \cdot [O_2]^m \quad (\text{Glg. 5.4.2.2-2})$$

Der Einfachheit halber erfolgt die Auswertung mit Hilfe der integrierten Geschwindigkeitsgesetze über die Umsätze von Ethanol und Sauerstoff.

In Abbildung 5.4.2.2-3 wird beispielhaft der Sauerstoff-Umsatzverlauf in Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsordnungen (0 bis 2) und den Sauerstoff-Eingangsvolumenanteilen dargestellt. Daneben sind die entsprechenden Kinetik-Gleichungen aufgeführt.

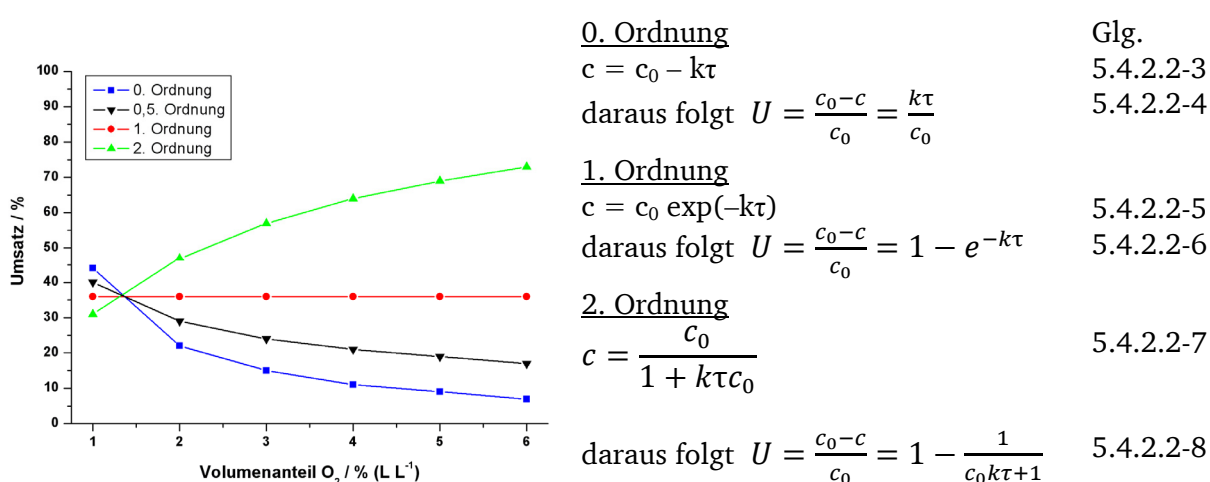


Abbildung 5.4.2.2-3: Exemplarischer Sauerstoff-Umsatzverlauf in Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsordnungen (0 bis 2) und den Sauerstoff-Eingangsvolumenanteilen. Hier wird $k\tau$ als konstant definiert.

In den Abbildungen 5.4.2.2-4 und 5.4.2.2-6 werden die Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten der Temperaturvariation (360, 410 und 440 °C) mit 6 und 2 % (L L⁻¹) Ethanol dargestellt.

Mit dem Auftreten der Oszillationen verändern sich innerhalb einer Sauerstoffstufe die Werte von Umsatz, Selektivität und Ausbeute. Daher wurde nach einer Möglichkeit gesucht, wenigstens die Schwankungsbreite (d. h. minimale und maximale Werte) in den Diagrammen darstellen zu können. Eine Möglichkeit dazu bieten die bei Diagrammen allgemein bekannten Fehlerbalken. In diesem speziellen Fall wurde die Bedeutung der Fehlerbalken zur Darstellung der Schwankungsbreite umdefiniert, d. h. die Fehlerbalken zeigen die Schwankungsbreite bei Oszillationen und Instationaritäten an. Die Fehlerbalken zeigen hier keine Fehler an. Neben der Größe der Schwankungsbreite ist auch das Vorzeichen der Änderungen wichtig. Es gibt zwei mögliche Bezugspunkte, die selektive Partialoxidation und die unselektive Totaloxidation. Hier wurde die selektive Reaktion als Basis definiert und die Fehlerbalken zeigen die Ausschläge in Richtung Totaloxidation an.

Bei 6 % (L L⁻¹) Ethanol (Abbildung 5.4.2.2-4) kann man die Messungen in zwei Bereiche einteilen, deren Trennpunkt bei 3 % (L L⁻¹) O₂ liegt, dem stöchiometrischen Verhältnis zur Partialoxidation. Im Bereich von 1 bis 3 % (L L⁻¹) Sauerstoff besitzen bei allen Temperaturen die Ethanol-Umsätze, Acetaldehyd-Ausbeuten und Selektivitäten zwar unterschiedliche Werte, sind aber in diesem Sauerstoffbereich nahezu konstant. Die Sauerstoff-Umsätze dagegen fallen mit steigender O₂-Eingangskonzentration ab. Im überstöchiometrischen Bereich sind Ethanol-Umsatz und Ausbeuten bei 360 °C im Vergleich zum unterstöchiometrischen Bereich kaum höher. Lediglich bei 6 % (L L⁻¹) O₂ im absteigenden Ast treten Oszillationen auf, bei denen die Werte von Ethanol-Umsatz, Sauerstoff-Umsatz und Ausbeuten im Bereich von 20 bis 54 % (U-Ethanol), 10 bis 60 % (U-O₂) bzw. 20 bis 44 % (A-Acetaldehyd) schwanken. Bei höheren Temperaturen steigen die Umsätze und die Ausbeuten mit dem Sauerstoffvolumenanteil an. Hierbei ist vor allem bei 410 °C eine Hysterese zu erkennen, die sich bei 6 % (L L⁻¹) O₂ wieder schließt. Bei 440 °C ist die Hysterese wenig ausgeprägt. Die höchsten Umsätze und Ausbeuten werden bei 410 °C im aufsteigenden Ast erreicht. Erstaunlich ist, dass eine Temperatursteigerung von 410 auf 440 °C keinen zusätzlichen Umsatz generiert. Die Selektivitäten bezüglich des Acetaldehyds liegen über 90 %, nur bei 6 % (L L⁻¹) O₂ liegen sie darunter und fallen bis auf 80 % ab.

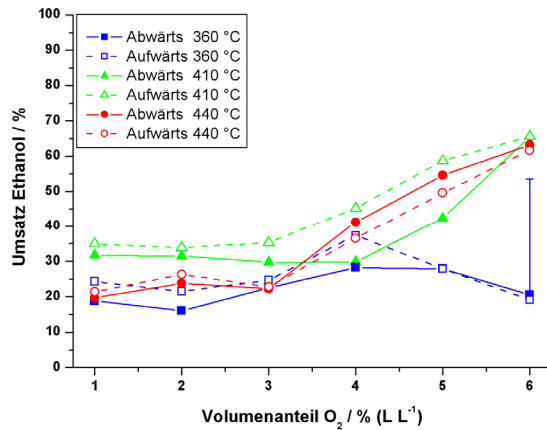


Abbildung 5.4.2.2-4a: Umsatz von 6 % (LL¹) Ethanol für die CP-Reaktionen. 12,4 mg (Blech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360, 410, 440 °C.

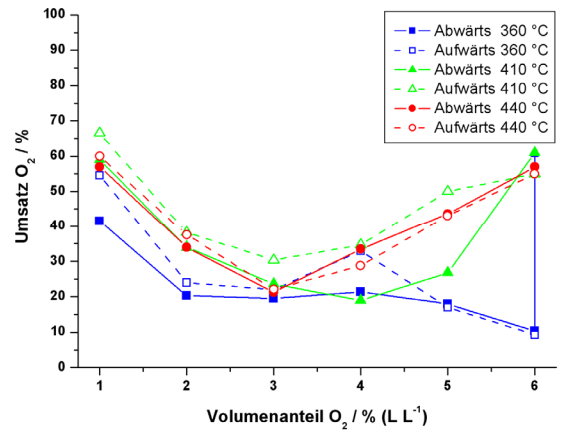


Abbildung 5.4.2.2-4b: Sauerstoff-Umsatz bei 6 % (LL¹) Ethanol für die CP-Reaktionen. 12,4 mg (Blech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360, 410, 440 °C.

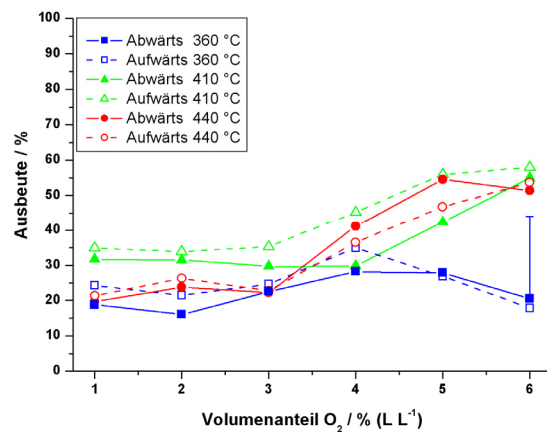


Abbildung 5.4.2.2-4c: Ausbeute an Acetaldehyd bei 6 % (LL¹) Ethanol für die CP-Reaktionen. 12,4 mg (Blech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360, 410, 440 °C.

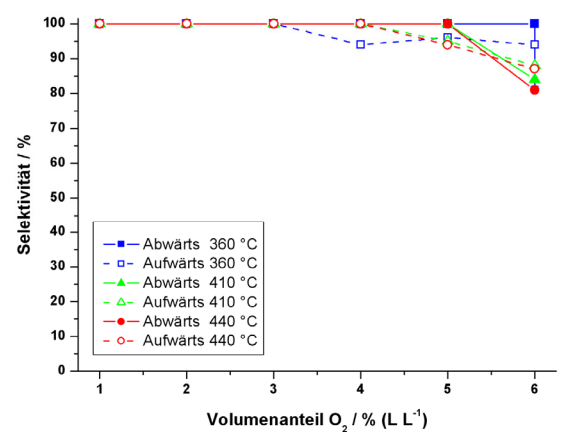


Abbildung 5.4.2.2-4d: Selektivität bezüglich Acetaldehyd von 6 % (LL¹) Ethanol für die CP-Reaktionen. 12,4 mg (Blech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360, 410, 440 °C.

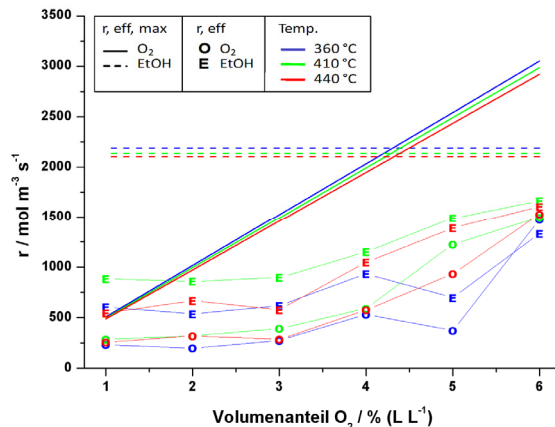


Abbildung 5.4.2.2-4e: Abschätzung des Einflusses des äußeren Stofftransportes für die Abbildungen 5.4.2.2-4a+b. Die Werte für $r_{\text{eff,max}}$ (gerade Linien) wurden theoretisch für 360-440 °C berechnet (s. Kapitel 8.4.3), während r_{eff} (E, O) über experimentelle Werte bestimmt wurde. Die Erklärung hierzu ist im Text zu finden.

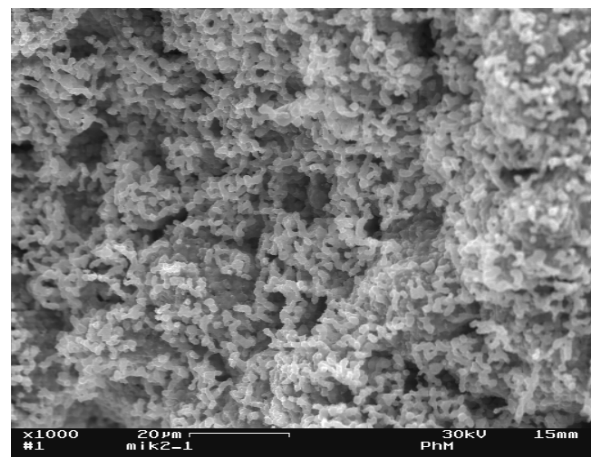


Abbildung 5.4.2.2-5: REM-Bild einer Ausbauprobe (Cu-Blech), die mehrtägig bei 355 °C mit 2 und 6 % (LL¹) Ethanol und verschiedenen O₂-Mengen behandelt wurde.

Abbildung 5.4.2.2-4e zeigt das Ergebnis einer Abschätzung, ob die Reaktion von Ethanol und Sauerstoff durch äußere Stofftransporteffekte beeinflusst wird. Die Grundlagen dafür sind in Kapitel 8.4.3 beschrieben. Die Berechnungen wurden jeweils für Ethanol und für Sauerstoff durchgeführt. Zur Berechnung wurden die Formeln für den äußeren Stofftransport an einem parallel angeströmten, geraden Blech gewählt [TCh2006]. Als Resultat dieser Berechnung erhält man eine theoretische maximale effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{max}^{eff} (durchgezogene und gestrichelte Linien). Diese theoretischen Werte werden den effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten r_{eff} gegenübergestellt (dargestellt durch **E** und **O**), welche aus den experimentellen Daten bestimmt wurden. Da für unterschiedliche Temperaturen experimentelle Daten vorliegen, wurden die geringfügig temperaturabhängigen theoretischen Werte entsprechend berechnet.

Die in den Formeln einzusetzenden Variablen waren aus den Versuchsvorgaben und den gemessenen Resultaten bekannt. Die eingesetzten Umsätze waren die maximalen Umsätze, die während einer Sauerstoffstufe erreicht wurden. Einzig die Katalysatoroberfläche konnte nicht eindeutig bestimmt werden, wie im Folgenden erläutert wird.

Ausgehend von der Katalysatoroberfläche, welche sich aus den geometrischen Abmessungen des Bleches ergibt, ist die berechnete maximale effektive Reaktionsgeschwindigkeit zu klein im Vergleich zu den gemessenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten. Schaut man sich die REM-Aufnahmen von eingefahrenen Katalysatoren an (siehe Abbildung 5.4.2.2-5), so kann man feststellen, dass die Oberfläche eines eingefahrenen Katalysators nicht mehr auf die Blechgeometrie beschränkt, sondern deutlich größer ist. Für BET-Messungen ist die Katalysatoroberfläche zu klein, um sinnvolle Werte zu erhalten. Eine Berechnung über die Strukturgrößen in den REM-Aufnahmen ist wegen deren Unregelmäßigkeit nicht möglich. Deswegen wurde die nach diesem Modell minimal mögliche Oberfläche per Hand erhöht, wohlwissend, dass so kein korrektes Ergebnis bestimmt werden kann. Das Ergebnis der Abschätzung vermittelt aber einen Eindruck, bei welchen Volumenanteilen am ehesten mit einer Stofftransporthemmung zu rechnen ist. Die minimal mögliche Oberfläche wurde so gewählt, dass die kleinste maximale effektive Reaktionsgeschwindigkeit (von Ethanol oder O₂) größer ist als alle experimentell bestimmten effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten. Hierfür wurde vereinfachend angenommen, dass die Oberfläche bei allen Messungen gleich ist. Diese minimale Katalysatoroberfläche wurde bei den 2 % (L L⁻¹) Ethanol-Messungen bei 410 °C und 80 ml min⁻¹ (STP) Gesamtfluss festgestellt und beträgt etwa das Vierfache der Blechoberfläche. Die tatsächliche Katalysatoroberfläche kann nochmals größer sein. Die Abschätzung macht schon mal deutlich, dass der äußere Stofftransport durchaus eine Rolle spielen kann. In Abbildung 5.4.2.2-4e ist ersichtlich, dass es bei niedrigen Sauerstoffvolumenanteilen durch Sauerstoff und bei hohen Sauerstoffvolumenanteilen durch Ethanol zu einer Stofftransportlimitierung kommen könnte.

Diskussion der Temperaturvariation bei 6 % Ethanol:

Das bemerkenswerteste Phänomen der Temperaturvariation ist die geringe Temperaturabhängigkeit der Umsätze, vor allem bei Sauerstoffvolumenanteilen von unter 3 % (L L^{-1}) bzw. insbesondere zwischen 410 und 440 °C über den kompletten gemessenen Sauerstoffbereich. Dafür kommen im Wesentlichen nur zwei Ursachen in Frage:

Die erste Ursache könnte in der Stabilität der katalytisch aktiven Spezies liegen. Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, liegt die katalytisch interessante Temperaturzone in einem Bereich, in dem ein Wechsel der thermodynamischen Stabilität der Oxide CuO und Cu_2O erfolgt. Möglicherweise ist gerade in dieser Übergangszone die katalytisch aktive Spezies maximal vorhanden und bei tieferen und höheren Temperaturen nimmt sie wieder ab. So könnte es sein, dass um die Temperaturen von 410 bis 440 °C die Menge der katalytisch aktiven Spezies schon wieder abnimmt und somit nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Reaktion bedingt.

Die zweite Ursache könnte in einer Stofftransporthemmung der Edukte von der Gasphase an die Katalysatoroberfläche liegen. Der Katalysator ist hoch aktiv, was an den teils doch recht hohen Umsätzen (fast 70 %) zu sehen ist, trotz der geringen Katalysatoroberfläche und der kurzen Verweilzeit von 18,8 ms (410 °C, 5 mm Blech). Die Stofftransporthemmung kommt insbesondere für niedrige Sauerstoff- und Ethanolkonzentrationen in Frage.

Im Bereich von 1 bis 3 % (L L^{-1}) O_2 sind die Ethanol-Umsätze und Acetaldehyd-Ausbeuten nahezu unabhängig vom Sauerstoffvolumenanteil im Eduktgas. Betrachtet man den Verlauf des Sauerstoffumsatzes, so ist für diesen Sauerstoffbereich eine Reaktion nullter Ordnung in Bezug auf den Sauerstoffvolumenanteil im Eduktgas festzustellen. Vor allem bei 410 °C im absteigenden Ast ist diese Abhängigkeit ausgeprägt und als Geschwindigkeitskonstante konnte nach Glg. 5.4.2.2-4 ein Wert von $k = 5,9 \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Diese Unabhängigkeit vom Sauerstoff ist etwas verwunderlich, weil ohne Sauerstoff keine Reaktion erfolgt und gerade im Bereich von 1 bis 3 % (L L^{-1}) O_2 der Sauerstoff unterstöchiometrisch eindosiert wird und somit ein begrenzender Faktor sein sollte. Der Sauerstoffbedarf scheint aber dadurch verringert zu werden, dass Teile des Wasserstoffs nicht verbrannt werden und dieser in die Gasphase entweicht.

Bei höheren Sauerstoffvolumenanteilen steigen die Sauerstoff-Umsätze wieder an, was Reaktionsordnungen von größer eins entsprechen würde. Die Kurvenform deutet aber an, dass hier die Reaktionskinetik komplizierter ist. Die Hysterese ist ebenfalls temperaturabhängig. Sie scheint bei etwa 410 °C am größten zu sein. Mit weiter steigenden Temperaturen wird sie wieder kleiner, wie es bereits in der Literatur (siehe Kapitel 3.5) beschrieben wurde.

Die Messkurven mit 2 % (L L⁻¹) Ethanol sind in Abbildung 5.4.2.2-6 zu sehen. Für die Umsätze wurden zwei Darstellungsarten gewählt. In den Abbildungen 5.4.2.2-6a + b werden die relativen Umsätze und in den Abbildungen 5.4.2.2-6c + d die absoluten Umsätze gezeigt. Letztere sollen einen einfacheren Vergleich mit den Messungen bei 6 % (L L⁻¹) Ethanol ermöglichen und ein Gefühl für die absoluten Konzentrationsänderungen geben.

Bei 360 °C sind die Umsätze am geringsten und weitgehend unabhängig vom Sauerstoffvolumenanteil (U-Ethanol). Der Sauerstoff-Umsatz fällt bis 3 % (L L⁻¹) O₂ stark von 45 auf 12 % ab und bleibt zu höheren Sauerstoffvolumenanteilen hin im absteigenden Ast nahezu konstant. Eine Aufspaltung ist über 4 % (L L⁻¹) O₂ festzustellen, wo im Aufwärtsast die Umsätze wieder ansteigen (O₂-Umsatz von ca. 10 auf etwa 40 %, Ethanol-Umsatz von 37 auf ca. 55 %). Dies ist begleitet von einem Zusammenbruch der Selektivität auf 30 % (100 % im absteigenden Ast). Bei 3 bis 4 % (L L⁻¹) O₂ treten starke Oszillationen auf.

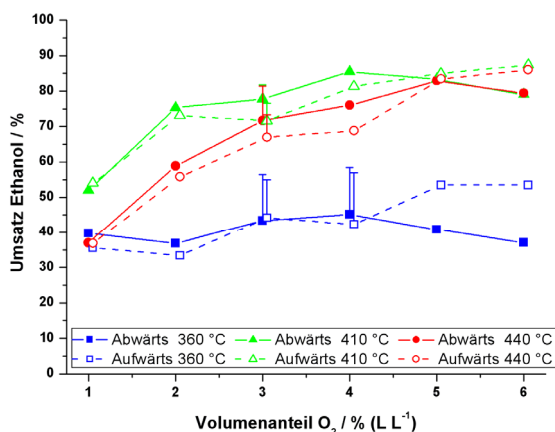


Abbildung 5.4.2.2-6a: Umsatz von 2 % (L L⁻¹) Ethanol für die CP-Reaktionen. 12,4 mg (Blech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360, 410, 440 °C.

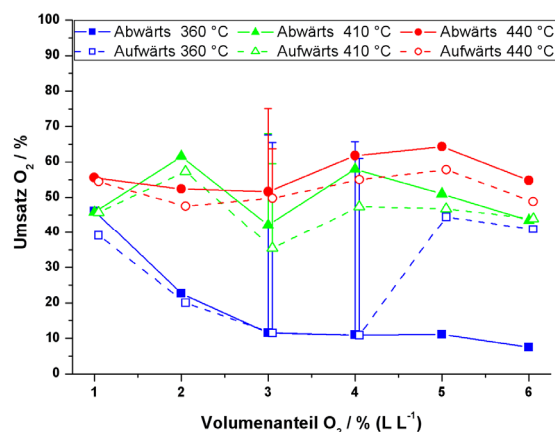


Abbildung 5.4.2.2-6b: O₂-Umsatz bei 2 % (L L⁻¹) Ethanol für die CP-Reaktionen. 12,4 mg (Blech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360, 410, 440 °C.

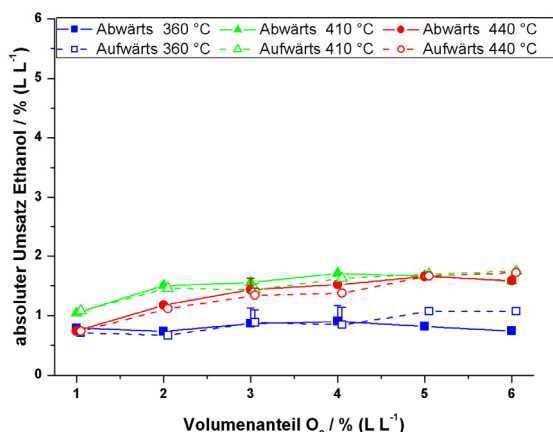


Abbildung 5.4.2.2-6c: Umsatz von 2 % (L L⁻¹) Ethanol für die CP-Reaktionen. 12,4 mg (Blech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360, 410, 440 °C.

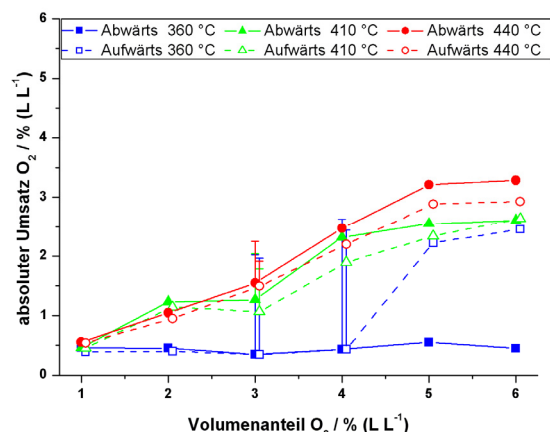


Abbildung 5.4.2.2-6d: O₂-Umsatz bei 2 % (L L⁻¹) Ethanol für die CP-Reaktionen. 12,4 mg (Blech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360, 410, 440 °C.

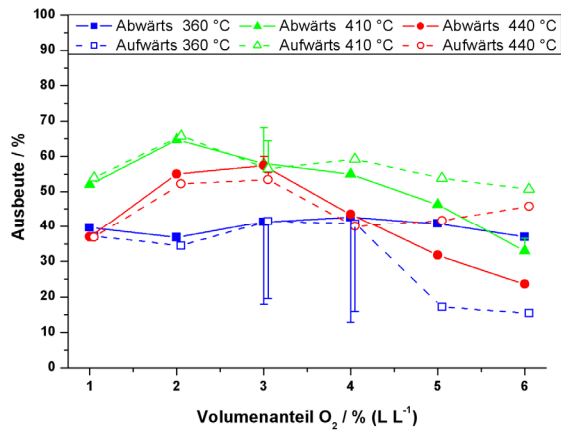


Abbildung 5.4.2.2-6e: Ausbeute an Acetaldehyd bei 2 % (L^{-1}) Ethanol für die CP-Reaktionen. 12,4 mg (Blech), Volumenstrom: 80 ml min^{-1} (STP), Temperatur: 360, 410, 440 °C.

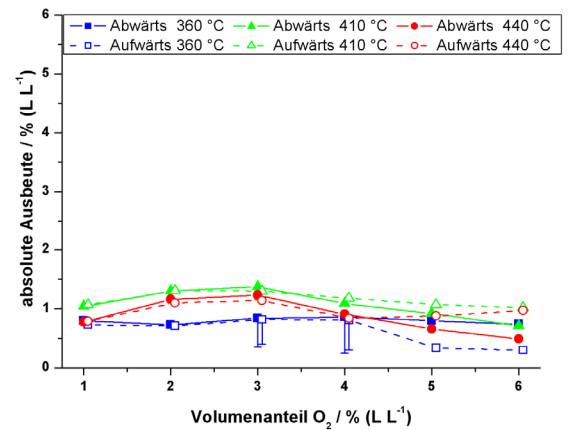


Abbildung 5.4.2.2-6f: absolute Ausbeute an Acetaldehyd bei 2 % (L^{-1}) Ethanol für die CP-Reaktionen. 12,4 mg (Blech), Volumenstrom: 80 ml min^{-1} (STP), Temperatur: 360, 410, 440 °C.

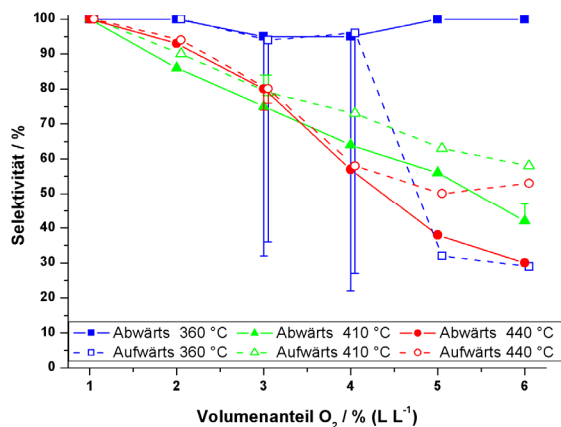


Abbildung 5.4.2.2-6g: Selektivität bezüglich Acetaldehyd bei 2 % (L^{-1}) Ethanol für die CP-Reaktionen. 12,4 mg (Blech), Volumenstrom: 80 ml min^{-1} (STP), Temperatur: 360, 410, 440 °C.

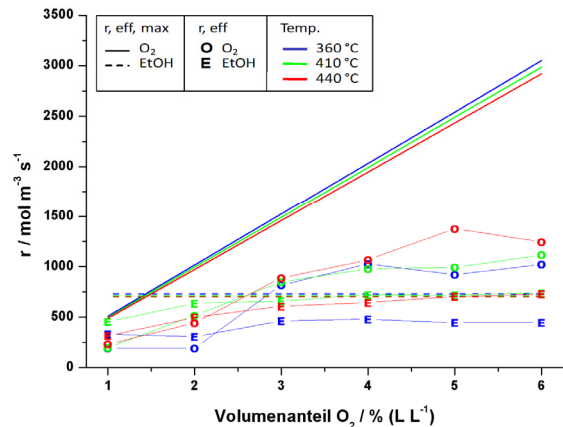


Abbildung 5.4.2.2-6h: Abschätzung des Einflusses des äußeren Stofftransportes für die Abb. 5.4.2.2-6a+b. Die Werte für $r_{\text{eff,max}}$ (gerade Linien) wurden theoretisch für 360-440 °C berechnet (s. Kapitel 8.4.3), während r_{eff} (E, O) über experimentelle Werte bestimmt wurde.

Bei 410 und 440 °C steigt der Ethanol-Umsatz unterhalb von 3 % (L^{-1}) O_2 relativ stark mit dem Sauerstoffangebot an. Darüber sind die Umsätze mit bis zu 83 % relativ konstant. Auch hier sind die Ethanol-Umsätze bei 410 °C am höchsten. Der Sauerstoff-Umsatz steigt von 410 °C auf 440 °C tendenziell leicht an, bleibt aber mit größeren Schwankungen tendenziell konstant mit steigenden Sauerstoffvolumenanteilen. Bei beiden Temperaturen sinken die Selektivitäten von 100 % bei 1 % (L^{-1}) O_2 mit steigendem Sauerstoffgehalt ab.

Die Selektivitäten sinken bei 410 °C linear ab, jedoch im absteigenden Ast stärker als im aufsteigenden Ast. Die Ausbeute durchfährt ein Maximum von 65 % bei 2 % (L^{-1}) O_2 .

Bei 440 °C unterscheiden sich die Selektivitäten in beiden Ästen bis einschließlich 4 % (L^{-1}) O_2 nicht. Darüber sind die Selektivitäten im absteigenden Ast deutlich schlechter als im aufsteigenden Ast. Die Ausbeuten durchlaufen im Bereich von 2 bis 3 % (L^{-1}) O_2 ein Maximum

von bis zu 60 %. Ab 4 % (L L^{-1}) O_2 spalten sich die Ausbeuten auf, wobei im aufsteigenden Sauerstoff-Ast die höheren Ausbeuten erreicht werden.

In der Abbildung 5.4.2.2-6h sind die Abschätzungen zum Einfluss des äußeren Stofftransportes zu sehen. Die Erstellung der Abschätzung wurde für Abbildung 5.4.2.2-4e bereits erläutert und ist ausführlich in Kapitel 8.4.3 beschrieben. Interessant ist der Schnittpunkt der maximalen effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten. Links vom Schnittpunkt ist Sauerstoff der begrenzende Faktor, rechts davon Ethanol. Hier bei 2 % (L L^{-1}) Ethanol dominiert eine mögliche Stofftransporthemmung von Ethanol.

Generell lässt sich feststellen, dass die Sauerstoffsprünge von 1 % im Verhältnis zur Ethanolkonzentration von 2 % (L L^{-1}) relativ groß sind. Das grobe Raster ist der Vergleichbarkeit zu den 6 % (L L^{-1}) Ethanol-Messungen und der verfügbaren Messzeit pro Tag geschuldet. Dadurch ergibt sich aber auch die Möglichkeit, sehr hohe Verhältnisse von Sauerstoff zu Ethanol zu untersuchen.

Diskussion der Temperaturvariation bei 2 % Ethanol:

Betrachtet man die relativen Umsätze bei 2 % (L L^{-1}) Ethanol, so liegen diese bei 410 und 440 °C wieder relativ nahe beieinander. Beim Sauerstoff ist bei 410 und 440 °C annähernd eine Reaktionsordnung von eins festzustellen. Nach Gleichung 5.4.2.2-6 ergeben sich folgende Geschwindigkeitskonstanten: $k_{(410\text{ °C})} \approx 37\text{ s}^{-1}$, $k_{(440\text{ °C})} \approx 41\text{ s}^{-1}$. Bei 360 °C kann nach Gleichung 5.4.2.2-4 gut eine Reaktionsordnung von null (absteigender Ast, keine Oszillationen) mit einem k-Wert von $k = 4,28\text{ mol m}^{-3}\text{ s}^{-1}$ angepasst werden. Diese Abhängigkeit spiegelt sich aber nicht ganz im Ethanol-Umsatz wider. Der steigt bis etwa 2 % (L L^{-1}) O_2 stark an (410 und 440 °C) und danach nur noch schwach. Über 400 °C werden hohe Umsätze erreicht und die Selektivitäten nehmen mit steigender Sauerstoffmenge ab. Hier ist vermutlich nicht mehr genug Ethanol aus der Gasphase vorhanden, um den zur Partialoxidation überstöchiometrischen Sauerstoff nur in einer selektiven Reaktion umzusetzen. Das Ethanol und der Acetaldehyd werden nun vermehrt bzw. proportional zum Sauerstoffvolumenanteil zu CO_2 oxidiert, sodass der O_2 -Umsatz nahezu konstant (mit größeren Schwankungen) bleibt. Daraus ergibt sich auch das Ausbeute-Maximum bei 2 bis 3 % (L L^{-1}) O_2 .

Für alle drei untersuchten Temperaturen existieren Bereiche des Sauerstoff/Ethanol-Verhältnisses, bei denen die Reaktion einen oszillatorischen Charakter aufweist. Die Oszillationen treten immer in Verbindung mit der Totaloxidation und bei einem Sauerstoff/Ethanol-Mischungsverhältnis von 1,5 bzw. 2 auf. Das Katalysatorsystem wird vermutlich im Übergangsbereich zwischen weitgehend reduziertem und weitgehend oxidiertem Katalysator instabil, d. h. wenn der Katalysator nur teiloxidiert ist.

5.4.2.3 Variation der Katalysatormasse

Die Katalysatormasse hat bezogen auf den Volumenstrom einen erheblichen Einfluss auf den Umsatz der Edukte. Durch die höhere Katalysatormasse wird mehr katalytisch aktive Oberfläche zur Verfügung gestellt, sodass mehr Umsatz generiert werden kann. Durch den höheren Umsatz wird bei der Partialoxidation zunächst mehr vom Zwischenprodukt (hier Acetaldehyd) gebildet, das dann weiter abreagieren kann, wodurch die Selektivität beeinflusst wird. Somit können über eine Variation der Katalysatormasse für verschiedene Sauerstoffvolumenanteile Selektivitäts-Umsatz- und Ausbeute-Umsatz-Diagramme erstellt werden. Ein Ziel der Katalyse ist es, die Selektivität und die Ausbeuten bis hin zu hohen Umsätzen möglichst hoch zu halten.

Bei 360 °C wurde eine Katalysatormassenvariation sowohl mit 6 % (L L^{-1}) als auch mit 2 % (L L^{-1}) Ethanol durchgeführt. Für Variationen bei 410 und 440 °C stand die Anlage nicht mehr zur Verfügung. Die eingesetzten Katalysatormassen betrugen 12,4 mg (5 mm Blechlänge, 3,5 mm Breite), 24,6 mg (10 mm Blechlänge) und 50,3 mg (20 mm Blechlänge). Im weiteren Text werden die entsprechenden Katalysatoren als „5 mm Katalysator“, „10 mm Katalysator“ und „20 mm Katalysator“ bezeichnet. Der Gesamtgasdurchfluss lag konstant bei 80 ml min^{-1} (STP). In den Abbildungen 5.4.2.3-1 und 5.4.2.3-2 sind die Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten der Katalysatormassenvariation dargestellt. Im Folgenden werden die Messungen genauer beschrieben.

Bei 6 % (L L^{-1}) Ethanol (Abbildungen 5.4.2.3-1a-f) steigen der Ethanol-Umsatz und die Acetaldehyd-Ausbeute zunächst mit dem Sauerstoffgehalt an, durchlaufen ein Maximum bei ca. 4 % (L L^{-1}) O_2 und fallen dann wieder ab. Der Sauerstoff-Umsatz fällt tendenziell ab. Im Bereich von 2 bis 4 % (L L^{-1}) O_2 liegt teilweise ein Plateau vor oder der Umsatz steigt nochmals kurz an, um dann zu höheren Sauerstoffvolumenanteilen hin wieder abzufallen. Nur der absteigende Ast beim „10 mm Katalysator“ weicht von diesem Muster erheblich ab. Hier steigen bei über 4 % (L L^{-1}) O_2 die Umsätze und Ausbeute an.

Bei 6 % (L L^{-1}) O_2 sind beim „5 mm Katalysator“ starke und beim „10 mm Katalysator“ schwache Oszillationen zu sehen. Keine Oszillationen treten dagegen beim „20 mm Katalysator“ auf.

Die Erhöhung der Katalysatormasse wirkt sich je nach Sauerstoffgehalt unterschiedlich stark aus. So sind im Bereich von 3 bis 4 % (L L^{-1}) O_2 die höchsten Umsatz- und Ausbeutensteigerungen zu sehen. Die Selektivität bleibt insgesamt relativ hoch mit Werten von über 80 %.

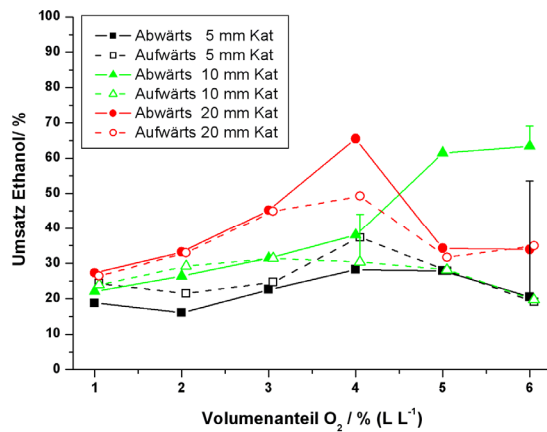


Abbildung 5.4.2.3-1a: Relative Ethanol-Umsätze von 6 % (L L⁻¹) Ethanol bei unterschiedlichen Katalysatormassen. 360 °C, Durchfluss 80 ml min⁻¹ (STP).

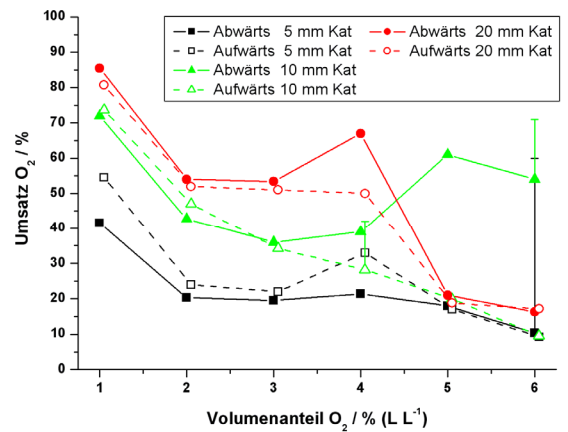


Abbildung 5.4.2.3-1b: Relative Sauerstoff-Umsätze bei 6 % (L L⁻¹) Ethanol bei unterschiedlichen Katalysatormassen. 360 °C, Durchfluss 80 ml min⁻¹ (STP).

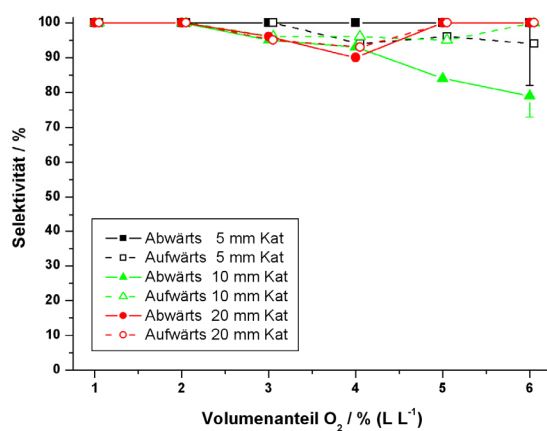


Abb. 5.4.2.3-1c: Selektivität bezüglich Acetaldehyd bei 6 % (L L⁻¹) Ethanol bei unterschiedlichen Katalysatormassen. 360 °C, Durchfluss 80 ml min⁻¹ (STP).

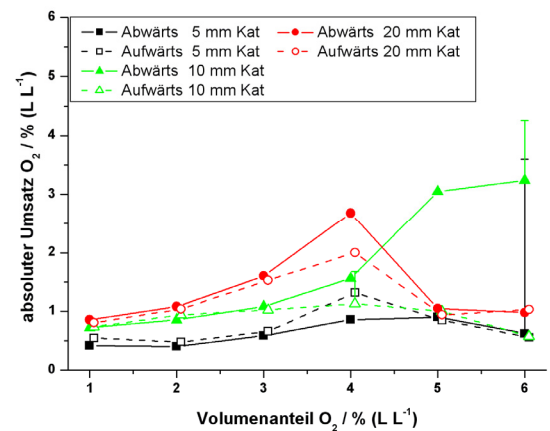


Abbildung 5.4.2.3-1d: Absolute Sauerstoff-Umsätze von 6 % (L L⁻¹) Ethanol bei unterschiedlichen Katalysatormassen. 360 °C, Durchfluss 80 ml min⁻¹ (STP).

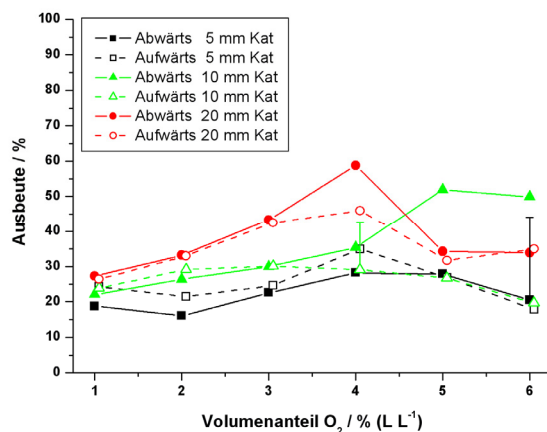


Abbildung 5.4.2.3-1e: Ausbeuten an Acetaldehyd bei 6 % (L L⁻¹) Ethanol bei unterschiedlichen Katalysatormassen. 360 °C, Durchfluss 80 ml min⁻¹ (STP).

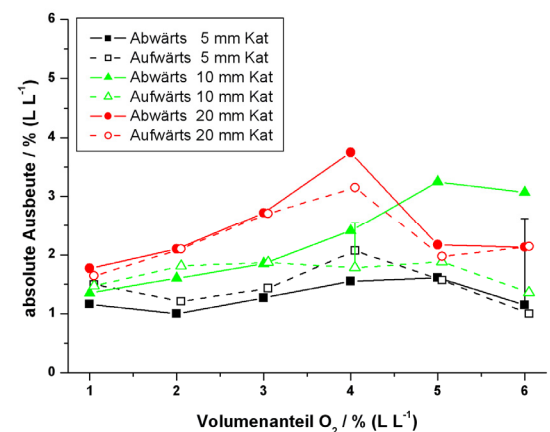


Abbildung 5.4.2.3-1f: Absolute Ausbeuten bei 6 % (L L⁻¹) Ethanol bei unterschiedlichen Katalysatormassen. 360 °C, Durchfluss 80 ml min⁻¹ (STP).

Bei 2 % (L L^{-1}) Ethanol (Abbildungen 5.4.2.3-2a-f) ähneln sich die Kurvenverläufe weitestgehend. Im Bereich von 1 bis 4 % (L L^{-1}) O_2 fallen in beiden Ästen die Ausbeuten und Umsätze aufeinander, d. h. es ist keine Hysterese zu erkennen.

Beim „5 mm Katalysator“ bleiben die Ethanol-Umsätze mit steigender Sauerstoffmenge nahezu konstant, während bei den höheren Katalysatormassen bei 2 bis 3 % (L L^{-1}) O_2 ein Maximum durchschritten wird. Bei 5 bis 6 % (L L^{-1}) O_2 spalten sich die Äste deutlich auf, wobei aber der Abstand der Äste über alle Blechlängen in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt nahezu gleich ist. In den aufsteigenden Ästen werden hier stets die höheren Ethanol-Umsätze erreicht.

Beim „5 mm Katalysator“ weist der O_2 -Umsatz wieder auf eine Reaktion nullter Ordnung in Bezug auf den Sauerstoff hin (nach Glg. 5.4.2.3-4). Bei höheren Katalysatormassen dagegen durchschreitet der O_2 -Umsatz erst ein Maximum bei 2 bis 3 % (L L^{-1}) O_2 und fällt dann wieder ab. Bei 5 bis 6 % (L L^{-1}) O_2 im aufsteigenden Ast nimmt der O_2 -Umsatz von ca. 10 % auf über 40 % („5 mm Katalysator“) bzw. auf über 55 % („10 mm Katalysator“) unter drastischer Abnahme der Selektivität zu. Die Oszillationen zwischen 3 bis 4 % (L L^{-1}) O_2 liegen in etwa gleicher Größe wie die Aufspaltungen.

Bei den Ausbeuten ist das Bild nicht so eindeutig. Während bei den „5 mm und 10 mm Katalysatoren“ im aufsteigenden Ast beim Übergang von 4 auf 5 % (L L^{-1}) O_2 die Ausbeuten und die Selektivitäten zusammenbrechen, bleibt beim „20 mm Katalysator“ die Selektivität konstant und die Ausbeuten steigen leicht an. Als weitere Besonderheit sind beim „20 mm Katalysator“ bei der Ausbeute die Äste bei 5 und 6 % (L L^{-1}) O_2 im Vergleich zu den beiden anderen Messungen vertauscht. Auffällig ist, dass beim „5 mm Katalysator“ bei 3 bis 4 % (L L^{-1}) Sauerstoff sehr starke Oszillationen, beim „10 mm Katalysator“ nur noch bei 4 % (L L^{-1}) O_2 schwächere Oszillationen und beim „20 mm Katalysator“ keine Oszillationen auftreten.

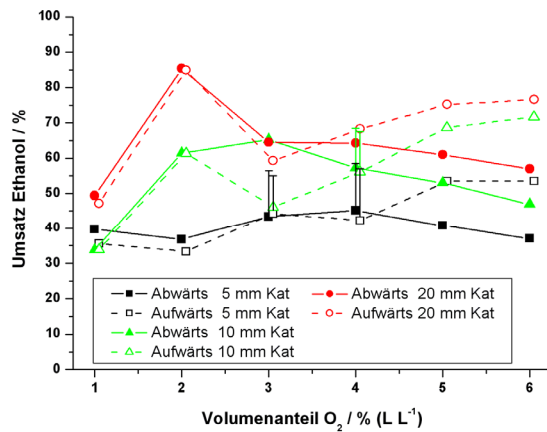


Abbildung 5.4.2.3-2a: Relative Ethanol-Umsätze von 2 % (L L⁻¹) Ethanol bei unterschiedlichen Katalysatormassen. 360 °C, Durchfluss 80 ml min⁻¹ (STP).

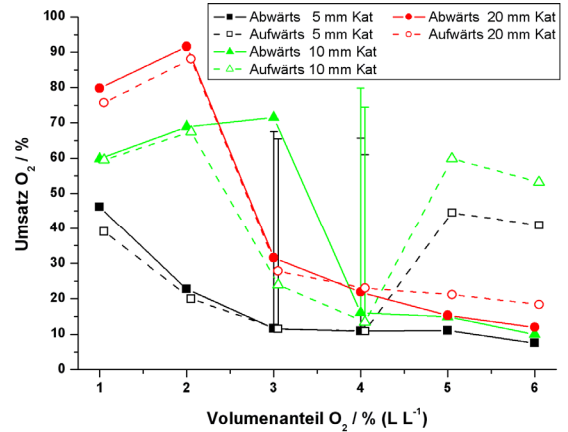


Abbildung 5.4.2.3-2b: Relative Sauerstoff-Umsätze bei 2 % (L L⁻¹) Ethanol bei unterschiedlichen Katalysatormassen. 360 °C, Durchfluss 80 ml min⁻¹ (STP).

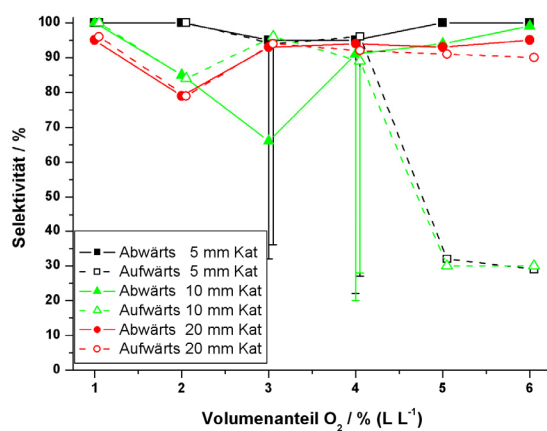


Abb. 5.4.2.3-2c: Selektivität bezüglich Acetaldehyd bei 2 % (L L⁻¹) Ethanol bei unterschiedlichen Katalysatormassen. 360 °C, Durchfluss 80 ml min⁻¹ (STP).

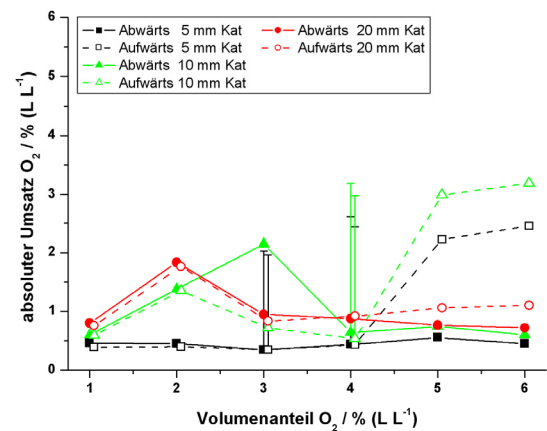


Abbildung 5.4.2.3-2d: Absolute Sauerstoff-Umsätze bei 2 % (L L⁻¹) Ethanol bei unterschiedlichen Katalysatormassen. 360 °C, Durchfluss 80 ml min⁻¹ (STP).

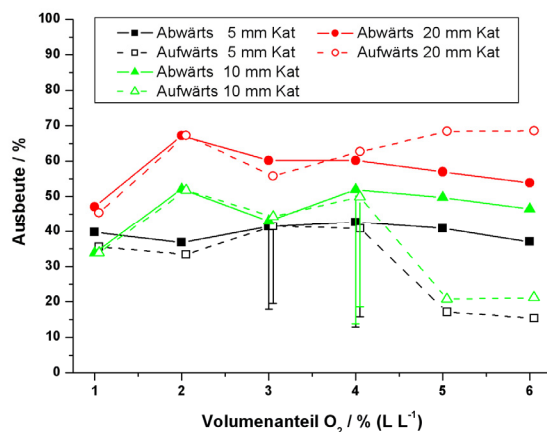


Abbildung 5.4.2.3-2e: Ausbeuten an Acetaldehyd bei 2 % (L L⁻¹) Ethanol bei unterschiedlichen Katalysatormassen. 360 °C, Durchfluss 80 ml min⁻¹ (STP).

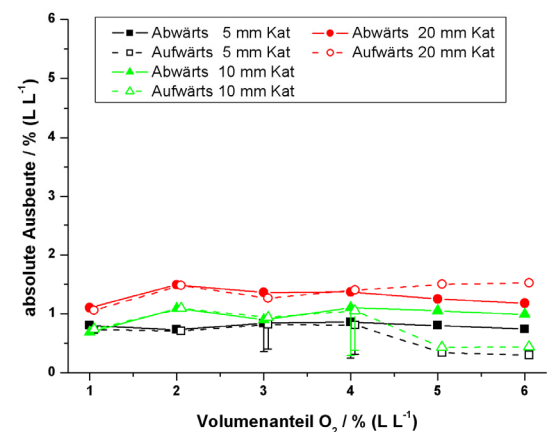


Abb. 5.4.2.3-2f: Absolute Ausbeuten an Acetaldehyd bei 2 % (L L⁻¹) Ethanol bei unterschiedlichen Katalysatormassen. 360 °C, Durchfluss 80 ml min⁻¹ (STP).

Diskussion der Katalysatormassen-Variation:

Die Diskussion der Katalysatormassenvariation gestaltet sich schwierig. Die Kurvenformen deuten auf eine komplexe Kinetik hin. Die Umsätze und Ausbeuten in Abbildung 5.4.2.3-1 sprechen besonders beim „20 mm Katalysator“ für einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus mit einem Maximum bei einem O_2 /Ethanol-Verhältnis von etwa 1. Weiter kommen die Aufspaltung der Sauerstoff-Äste bei 2 % (LL^{-1}) Ethanol und einem O_2 /Ethanol-Verhältnis > 2 und das Auftreten von Oszillationen in einem Bereich des O_2 /Ethanol-Verhältnisses von 1,5 bis 2 hinzu.

Besonders bemerkenswert ist dabei, dass die größten Oszillationen beim „5 mm Katalysator“ auftreten und diese mit zunehmender Katalysatorlänge abnehmen und bei 20 mm Katalysatorlänge verschwinden. Bei konstanten Bedingungen und keiner Beeinflussung durch den längeren Katalysator sollten Oszillationen, die innerhalb der ersten 5 mm generiert werden, auch durch einen längeren Katalysator hindurch transportiert werden und auch an dessen Ende zu messen sein. Da dies nicht der Fall ist, hat die Länge des Katalysators einen Einfluss auf die Beschaffenheit oder die lokalen Bedingungen der ersten 5 mm des Bleches. Der plausibelste Grund könnte in der guten Wärmeleitfähigkeit des Kupferbleches liegen. Bei den Messungen zur Temperaturabhängigkeit wurde festgestellt, dass Oszillationen immer mit einer Temperaturerhöhung verbunden sind. Der meiste Umsatz wird an den ersten 5 mm des Bleches generiert und somit auch die meiste Reaktionswärme, welche den Katalysator aufheizt. Durch die längeren Bleche wird die Reaktionswärme über ein größeres Reaktorvolumen verteilt, wodurch auch die Wärmeaustauschfläche steigt. Somit werden Temperaturspitzen in den ersten 5 mm gedämpft und die Katalysatortemperatur stabilisiert sich. Dies hat einen Einfluss auf die Stabilität der katalytisch aktiven Spezies und sorgt so für eine verminderte Oszillation.

Bemerkenswert ist ebenfalls, dass bei 2 % (LL^{-1}) Ethanol teilweise trotz Sauerstoffkonzentrationen, die bis zur Stöchiometrie der Totaloxidation gehen, Selektivitäten von über 90 % erreicht werden. Dies wird auch durch die Vorgeschichte des Katalysators beeinflusst. Die hohen Selektivitäten bei 5 bis 6 % (LL^{-1}) O_2 werden im absteigenden Ast erreicht, während im aufsteigenden Ast bei den beiden kurzen Blechen die Selektivität zusammenbricht. Die Selektivitäten bleiben hoch, wenn vorher keine Oszillationen aufgetreten sind. Die Oszillationen sind stark mit der Katalysatortemperatur und der Totaloxidation verbunden. Möglicherweise werden bei den Oszillationen Totaloxidationszentren gebildet, deren Anzahl bei den gegebenen Bedingungen instabil ist. Zu höheren Sauerstoffvolumenanteilen hin, könnte deren Anzahl dauerhaft stabil werden. Weiter könnte durch die Oszillationen der Katalysator besonders gestresst werden und sich damit die Katalysatoroberfläche erhöhen. Damit kann vor allem mehr

Sauerstoff umgesetzt werden, wodurch die Totaloxidation zunimmt. Hier ist der Katalysator wahrscheinlich oxidiert.

Die Aufspaltungen bei 5 bis 6 % (L^{-1}) O_2 (2 % (L^{-1}) Ethanol) sind bei allen Katalysatorlängen etwa gleich groß. Daraus kann gefolgert werden, dass die Ursache für die Aufspaltung im Katalysatorzustand innerhalb der ersten 5 mm des Katalysatorbleches zu finden ist.

In Abbildung 5.4.2.3-3 wurden die Acetaldehyd-Ausbeuten gegen den Umsatz bei 2 % (L^{-1}) Ethanol über alle Sauerstoffkonzentrationen (1 bis 6 % (L^{-1})) und verschiedenen Durchflüsse aufgetragen. Bei 6 % (L^{-1}) Ethanol war die Auftragung noch wenig aussagekräftig, weil die Umsätze zu gering und die Selektivitäten zu hoch waren.

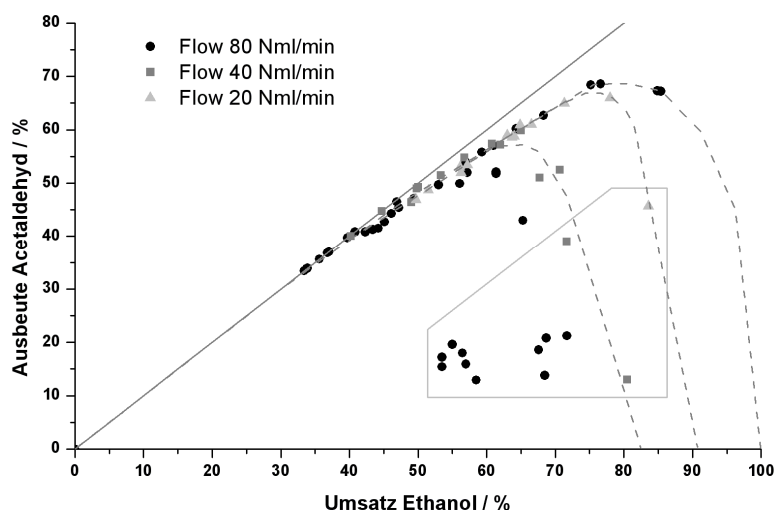


Abbildung 5.4.2.3-3: Ausbeute-Umsatz-Diagramm von 2 % (L^{-1}) Ethanol bei 360 °C und unterschiedlichen Durchflüssen. Bei den Messpunkten sind alle Sauerstoffvolumenanteile von 1 bis 6 % (L^{-1}) vertreten. Die Gerade zeigt eine 100 %ige Selektivität an. Die eingerahmten Messpunkte stammen aus Bereichen, in denen der Katalysator instabil und unselektiv geworden ist oder sich die Sauerstoffäste aufgespalten haben. Die gestrichelten Linien deuten den Ausbeute-Umsatz-Verlauf für die verschiedenen Durchflüsse an. Hierbei ist aber besonders für die hohen Umsätze die Datendichte sehr gering, sodass der Verlauf nur vermutet werden kann.

Bei einem Durchfluss von 80 ml min^{-1} (STP) zeigen fast alle Punkte einen Kurvenverlauf, der einer klassischen Ausbeute-Umsatz-Kurve einer Folgereaktion entspricht. Aber einige Punkte fallen aus der Kurve deutlich heraus (markiert durch den Rahmen). Die meisten dieser Punkte stammen aus Bereichen, wo die Reaktion instabil war und unselektiv geworden ist. Einige wenige stammen auch aus Bereichen, in denen sich die Äste aufgespalten haben.

Bei niedrigeren Volumenströmen deutet sich an, dass die Ausbeute-Kurven schon bei kleineren Umsatzwerten abfallen. Dies ist aber auf Grund der geringen Anzahl an Datenpunkten relativ vage, da ein Teil der dafür relevanten Datenpunkte aus oszillierenden Bereichen stammen und auch bei 80 ml min^{-1} (STP) eine gewisse Streuung der Datenpunkte außerhalb der Oszillationszone zu sehen ist.

In den Abbildungen 5.4.2.3-4 bis 5.4.2.3-6 sind Selektivitäts-Umsatz-Diagramme von Ethanol zu Acetaldehyd dargestellt. Hier sind die unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen durch unterschiedliche Symbole aufgeschlüsselt. Während die Datenpunkte in Abbildung 5.4.2.3-4 über verschiedene Katalysatorlängen (5 mm, 10 mm, 15 mm) bestimmt wurden, stammen die Datenpunkte in Abbildung 5.4.2.3-5 und 5.4.2.3-6 nur von einer Katalysatorlänge (5 mm).

In Abbildung 5.4.2.3-4 lassen sich die meisten Punkte in etwa durch eine Selektivitäts-Umsatz(Ethanol)-Kurve einer Folgereaktion (Ethanol \rightarrow Acetaldehyd \rightarrow CO₂) approximieren (gestrichelte Linie). Wie auch in Abbildung 5.4.2.3-3 fallen hier ebenfalls einige Punkte aus der Kurve heraus. Die grüne Linie dient als optische Orientierungshilfe und deutet die Ergebnisse der Katalysatormassenvariation bei 5 bis 6 % (LL⁻¹) O₂ im aufsteigenden Sauerstoffast an. Hier ist zu beobachten, dass bei einem Umsatzanstieg von ca. 70 auf ca. 75 % die Selektivität drastisch von 30 auf 90 % ansteigt. Normalerweise sollte mit steigendem Umsatz die Selektivität abfallen.

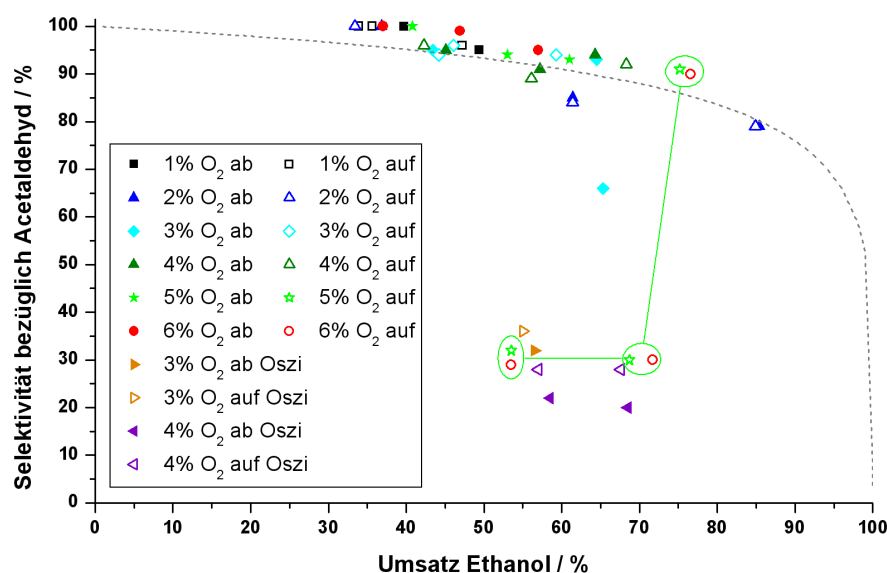


Abbildung 5.4.2.3-4: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm von 2 % (LL⁻¹) Ethanol bei 360 °C und einem Durchfluss von 80 ml min⁻¹ (STP). Bei den Messpunkten sind alle Sauerstoffvolumenanteile von 1 bis 6 % (LL⁻¹) vertreten. Die grüne Linie dient als optische Orientierungshilfe für die Ergebnisse der Katalysatormassenvariation bei 5 bis 6 % (LL⁻¹) O₂ im aufsteigenden Sauerstoffast. Die gestrichelte Linie stammt aus einer Parameterschätzung einer einfachen Folgereaktion von Ethanol \rightarrow Acetaldehyd \rightarrow CO₂.

In den Abbildungen 5.4.2.3-5 und 5.4.2.3-6 sind die Selektivitäts-Umsatz-Diagramme von 2 % (LL⁻¹) Ethanol bei einem Durchfluss von 40 und 20 ml min⁻¹ (STP) dargestellt. In diesem Kapitel soll explizit nur die Variation der Katalysatormasse und nicht die Variation der Volumenströme behandelt werden. Hier deutet sich an, dass die Selektivität schon bei kleineren Umsätzen abfällt, wobei aber die Anzahl der Datenpunkte relativ gering ist. Teilweise sind die Datenpunkte im relevanten hohen Umsatzbereich auch mit Oszillationen verbunden.

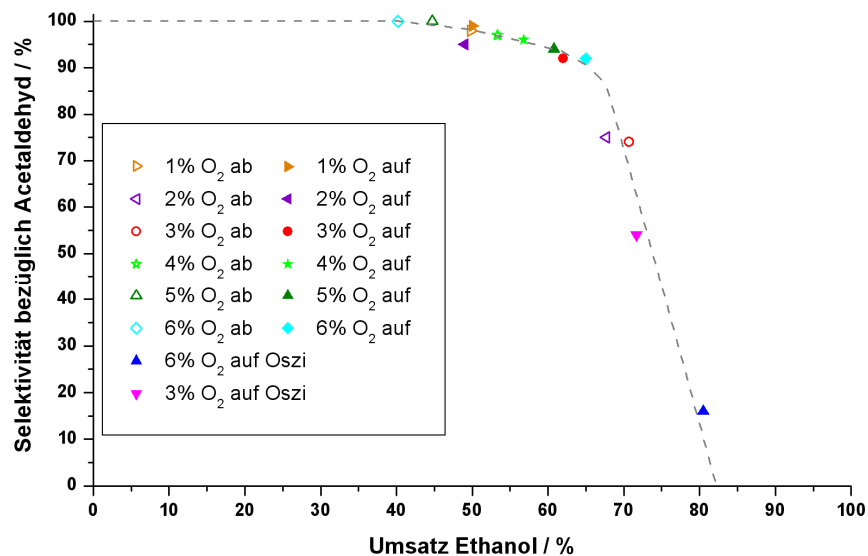


Abbildung 5.4.2.3-5: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm von 2 % (LL⁻¹) Ethanol bei 360 °C und einem Durchfluss von 40 ml min⁻¹ (STP). Bei den Messpunkten sind alle Sauerstoffvolumenanteile von 1 bis 6 % (LL⁻¹) vertreten. Die gestrichelte Linie soll die Messpunkte nur optisch miteinander verbinden, d. h. es liegt kein Modell zugrunde.

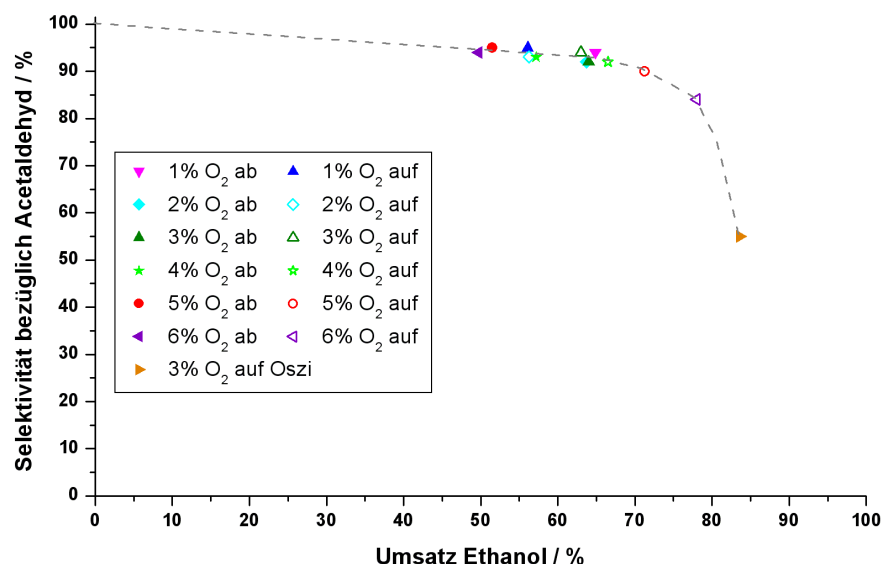


Abbildung 5.4.2.3-6: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm von 2 % (LL⁻¹) Ethanol bei 360 °C und einem Durchfluss von 20 ml min⁻¹ (STP). Bei den Messpunkten sind alle Sauerstoffvolumenanteile von 1 bis 6 % (LL⁻¹) vertreten. Die gestrichelte Linie soll die Messpunkte nur optisch miteinander verbinden, d. h. es liegt kein Modell zugrunde.

Diskussion der Selektivitäts-Umsatz-Diagramme:

Die Abbildungen 5.4.2.3-3 und 5.4.2.3-3 machen deutlich, dass das CO₂ aus zwei unterschiedlichen Reaktionspfaden stammen kann. Solange der Katalysator stabil ist, stammt das CO₂ weitgehend aus der Folgereaktion von Ethanol zu Acetaldehyd und dann weiter zu CO₂. Sobald der Katalysator instabil wird und oszilliert liegt der Katalysator in einem Zustand vor, der die Totaloxidation bevorzugt, was hier an der deutlich schlechteren Selektivität zu sehen ist. Anhand der Messpunkte der Katalysatormassenvariation bei 5 bis 6 % (LL⁻¹) O₂ entlang der grünen Linie in Abbildung 5.4.2.3-4 wird der „Mechanismuswechsel“ besonders deutlich.

In den Abbildungen 5.4.2.3-5 und 5.4.2.3-6 deutet sich ein früher Abfall der Selektivitäten an, wobei hier die Datendichte relativ gering ist. Der frühere Abfall der Selektivität bei den langsamen Strömungsgeschwindigkeiten ist durch einfache klassische Selektivitäts-Umsatz-Kurven von Folge- oder Parallelreaktionen nach erster Ordnung nicht zu erklären. Der frühe Abfall ist vermutlich auf Reaktionsordnungen zurückzuführen, die von eins abweichen.

In der folgenden Diskussion wurde versucht, die erhaltenen Selektivitäts-Umsatz-Diagramme über einfache Modellansätze zu beschreiben. Wegen fehlender Daten zu den Katalysatorspezies werden diese nicht berücksichtigt, obwohl diese für eine umfassende Analyse notwendig wären. Die Modellansätze sind daher sehr einfach und entsprechend ungenau.

Das Selektivitäts-Umsatzdiagramm in Abbildung 5.4.2.3-4 scheint, wenn der Katalysator stabil ist, weitgehend einer einfachen Folgereaktion zu entsprechen (ohne Berücksichtigung von Sauerstoff und Katalysatorspezies):



Daraus ergeben sich folgende Differentialgleichungen:

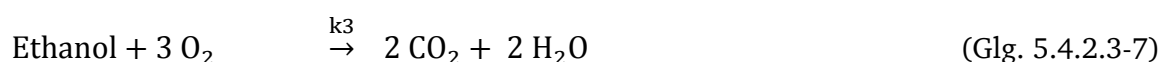
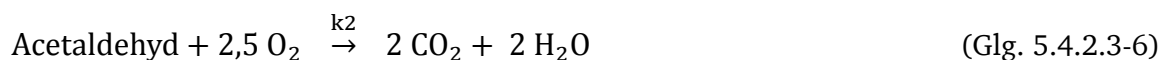
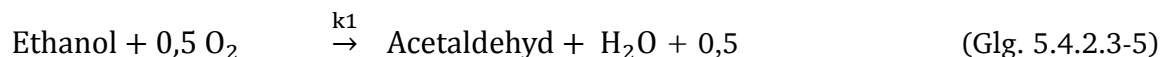
$$\frac{d[\text{EtOH}]}{d\tau} = -k_1 \cdot [\text{EtOH}] \quad (\text{Glg. 5.4.2.3-2})$$

$$\frac{d[\text{AcH}]}{d\tau} = k_1 \cdot [\text{EtOH}] - k_2 \cdot [\text{AcH}] \quad (\text{Glg. 5.4.2.3-3})$$

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{d\tau} = k_2 \cdot [\text{AcH}] \quad (\text{Glg. 5.4.2.3-4})$$

Bei der Parameterschätzung wurden k-Werte von $k_1 = 16,2 \text{ s}^{-1}$ und von $k_2 = 2,8 \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Erstaunlich ist, dass die Sauerstoffkonzentration keinen erkennbaren Einfluss auf die Lage der Messpunkte besitzt.

Im Folgenden wurde die Komplexität des Reaktionsmodells erhöht und der Sauerstoff miteinbezogen. Zusätzlich sollte die Fixierung der Reaktionsordnungen auf 1 aufgehoben werden. Darüber hinaus wurden Reaktionsordnungen von 0,5 und 2 hinzugezogen. Nun wurde versucht Parameterschätzungen für die Selektivitäts-Umsatz(Ethanol)-Kurven (ohne Oszillationen) durchzuführen unter Beteiligung einer Folgereaktion und einer Parallelreaktion:



Daraus ergeben sich folgende Differentialgleichungen:

$$\frac{d[\text{EtOH}]}{d\tau} = -k_1 \cdot [\text{O}_2]^{n_1} \cdot [\text{EtOH}]^{m_1} - k_3 \cdot [\text{O}_2]^{n_3} \cdot [\text{EtOH}]^{m_3} \quad (\text{Glg. 5.4.2.3-8})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_2]}{d\tau} = & -k_1 \cdot 0,5 \cdot [\text{O}_2]^{n_1} \cdot [\text{EtOH}]^{m_1} - k_2 \cdot 2,5 \cdot [\text{O}_2]^{n_2} \cdot [\text{AcH}]^{m_2} \\ & - k_3 \cdot 3 \cdot [\text{O}_2]^{n_3} \cdot [\text{EtOH}]^{m_3} \end{aligned} \quad (\text{Glg. 5.4.2.3-9})$$

$$\frac{d[\text{AcH}]}{d\tau} = k_1 \cdot [\text{O}_2]^{n_1} \cdot [\text{EtOH}]^{m_1} - k_2 \cdot [\text{O}_2]^{n_2} \cdot [\text{AcH}]^{m_2} \quad (\text{Glg. 5.4.2.3-10})$$

mit n_1 bis n_3 : Reaktionsordnungen für Sauerstoff
 m_1 bis m_3 : Reaktionsordnungen für Ethanol/Acetaldehyd

Es sei darauf hingewiesen, dass die Selektivitäts-Umsatz-Diagramme in den Abbildungen 5.4.2.3-4 bis 5.4.2.3-6 unter Einsatz des Ethanol-Umsatzes erstellt wurden. Für einzelne Selektivitäts-Umsatz (Ethanol)-Diagramme konnten relativ gute Parameterschätzungen gefunden werden. Wurden aber die resultierenden Ergebnisse eingesetzt, um die Sauerstoff-Umsätze theoretisch zu berechnen, so wichen diese stark von den experimentell gefundenen Sauerstoff-Umsätzen ab. Damit wurde deutlich, dass solche einfachen Ansätze ohne die Beteiligung von Katalysatorspezies nicht ausreichen, um die experimentellen Werte nachzuvollziehen. Dafür sind umfangreichere Simulationen notwendig, bei denen die Katalysatorspezies einbezogen werden müssen.

5.4.2.4 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

Die Strömungsgeschwindigkeit hat einen erheblichen Einfluss auf die hydrodynamische Grenzschicht zwischen der Gasphase und der Katalysatoroberfläche. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit wird diese Grenzschicht immer dünner. Durch diese Grenzschicht müssen die Edukte zur und die Produkte von der Katalysatoroberfläche diffundieren. Ist der Stofftransport in Relation zur Reaktion langsam, so kann es zu einer Stofftransporthemmung kommen, welche die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Um zu untersuchen, ob eine Stofftransporthemmung vorliegt, muss bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten ein konstantes Verhältnis von Volumenstrom zur Katalysatormasse eingehalten werden. D. h. die Katalysatorbelastung muss konstant bleiben. Weiter bestimmt die hydrodynamische Grenzschicht die effektiven Konzentrationen der Gaskomponenten und deren Verhältnisse zueinander an der Katalysatoroberfläche. Dadurch kann die Zusammensetzung der Katalysatorspezies und somit auch die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflusst werden. Diese Versuche haben bei einer Temperatur von 360 °C stattgefunden. Für Vergleichsmessungen bei 410 und 440 °C stand nicht genügend Messzeit zur Verfügung.

In der Abbildung 5.4.2.4-1 ist das Volumenanteilsprofil für ein Experiment dargestellt, bei dem der Volumenstrom 20 ml min^{-1} (STP) und die Katalysatormasse 12,4 mg (5 mm Blech) betrug. Über 3 % (L L^{-1}) O_2 fallen zwischen den Aufwärts- und Abwärtsstufen kaum noch Unterschiede bezüglich der Volumenanteile der detektierten Komponenten auf. Im zur Partialoxidation unterstöchiometrischen Bereich ($< 3 \text{ % (L L}^{-1}) \text{ O}_2$) ist dagegen die Bildung des Acetaldehyds im aufsteigenden Ast etwas höher als im absteigenden Ast. Der Ethanol-Umsatz nimmt mit steigendem Sauerstoffvolumenanteil stark zu und ab einem Volumenanteil von 2 % (L L^{-1}) O_2 auch die Totalverbrennung. Mit dem Auftreten der Totalverbrennung stagniert die Bildung von Acetaldehyd und parallel zum Acetaldehyd ist eine kleine Menge Essigsäure zu finden. Während der gesamten Messung treten keine Oszillationen auf und es lässt sich kein Sprungverhalten des Katalysators feststellen, obwohl die Messung bei 360 °C durchgeführt wurde.

Zum Vergleich wurden Versuche bei gleicher Katalysatorbelastung, aber unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit und Katalysatormasse durchgeführt. Abbildung 5.4.2.4-2 zeigt den Verlauf eines CP-Reaktionsexperiments bei dem der Volumenstrom 80 ml min^{-1} (STP) und die Katalysatormasse 50,3 mg (20 mm Blech) betrug. Hierbei sind im Vergleich zur Messung in Abbildung 5.4.4.2-1 deutliche Unterschiede festzustellen.

Der Vergleich zeigt, dass der Katalysator vor allem über 2 % (L L^{-1}) O_2 ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten aufweist. In vielen O_2 -Stufen konnte im gegebenen Zeitrahmen (welcher für jede Stufe individuell angepasst wurde, aber mindestens 40 min betrug) keine Stationarität erreicht werden. Dafür wären viele Stunden zusätzlich benötigt worden, was aber nicht möglich

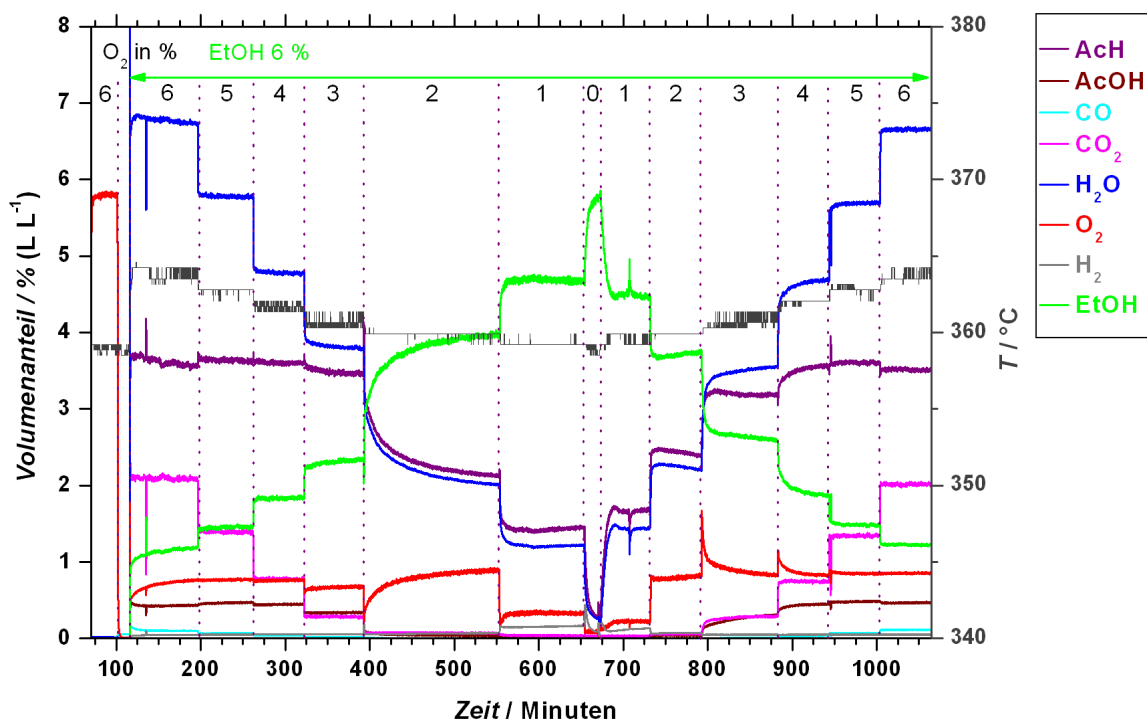


Abbildung 5.4.2.4-1: Volumenanteilsprofil eines konzentrationsprogrammierten Versuchs am Kupfer. Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff wird auf Reaktionsgas mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff und 6 % (LL⁻¹) Ethanol geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wird sprunghaft um 1 % (LL⁻¹) geändert. Sowohl die Abwärtsstufen als auch die Aufwärtsstufen sind dargestellt. Einwaage: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360 °C.

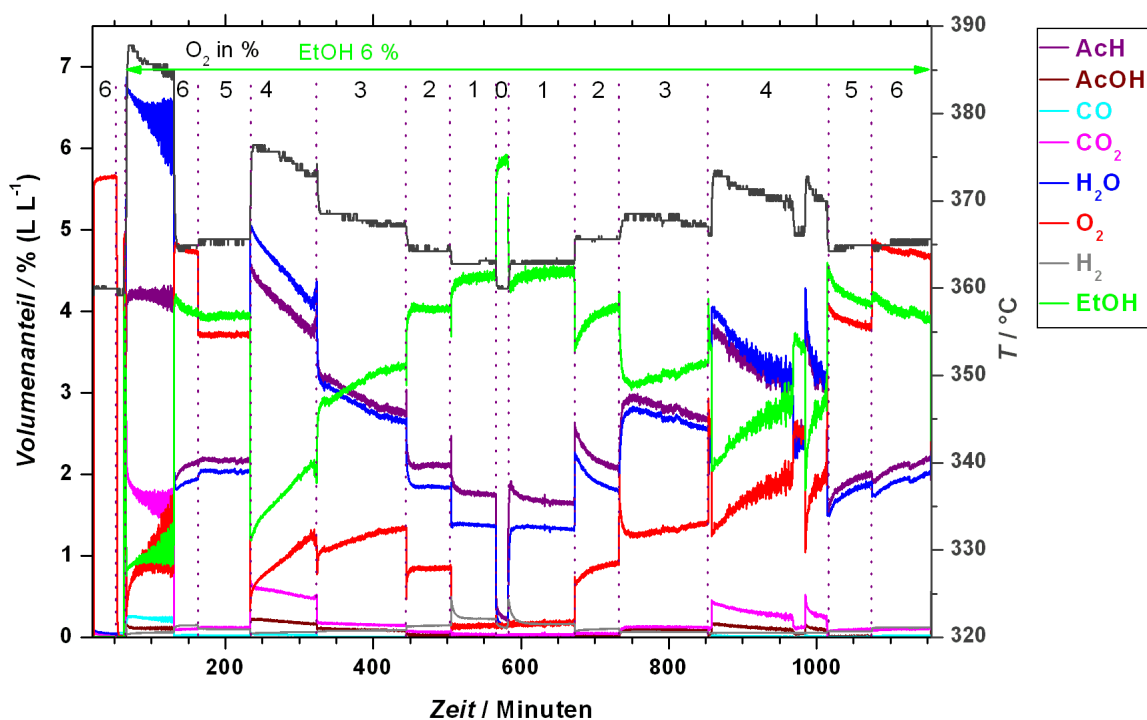


Abbildung 5.4.2.4-2: Volumenanteilsprofil eines konzentrationsprogrammierten Versuchs am Kupfer. Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff wird auf Reaktionsgas mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff und 6 % (LL⁻¹) Ethanol geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wird sprunghaft um 1 % (LL⁻¹) geändert. Sowohl die Abwärtsstufen als auch die Aufwärtsstufen sind dargestellt. Einwaage: 50,3 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360 °C.

war, weil jeder Sauerstoffast innerhalb eines Tages durchfahren werden musste. Weiter zeigt der Katalysator Sprünge und Oszillationen bei einem Sauerstoffvolumenanteil von 6 % (L L^{-1}) für die Abwärtsstufen und 4 % (L L^{-1}) für die Aufwärtsstufen, wobei in diesem Fall die Oszillationen in den Aufwärtsstufen ausgeprägter sind. In dieser Messung ist aber der Anteil der Totaloxidation deutlich geringer und Essigsäure konnte auch nicht festgestellt werden.

Diskussion der Abbildungen 5.4.2.4-1 und 5.4.2.4-2:

Das Ziel der Messungen war, mögliche Effekte des äußeren Stofftransports zu identifizieren. Dazu wurden Messungen verglichen, bei denen das Verhältnis von Volumenstrom zu Katalysatormasse gleich ist. Idealerweise sollte somit nur die Grenzschicht zwischen mobiler Gasphase und der Katalysatoroberfläche beeinflusst werden. Ist ein Stofftransportproblem ausgeschlossen, sollten die Messungen identisch sein.

Trotz gleicher Belastung lassen sich für die unterschiedlichen Volumenströme und Katalysatormassen deutliche Unterschiede in der Reaktion feststellen. Dies spricht für einen Einfluss des Stofftransportes. Weiter muss aber bedacht werden, dass bei bereits in Kapitel 5.4.2.3 besprochenen Messungen ein Temperatureinfluss festgestellt wurde. Diese Messungen der Katalysatormassenvariation werden auch in diesem Kapitel verwendet. Auch der direkte Vergleich der Temperaturen des Gasstroms hinter dem Katalysator zeigt, dass bei den hohen Volumenströmen bis zu 10 °C höhere Temperaturen gemessen werden. Das ist ein Hinweis darauf, dass die durch den zusätzlichen Stoffumsatz generierte Reaktionswärme bei 80 ml min^{-1} (STP) nicht mehr effektiv abgeführt werden kann.

Die wesentlichen Unterschiede sind in der Dynamik und dem Anteil der Totaloxidation zu finden. Mit einem geringeren Durchfluss wird die Reaktion deutlich ruhiger. Es wurde bereits diskutiert, dass Oszillationen mit Temperaturschwankungen verbunden sind. Wird nun weniger Gas durch den Reaktor geleitet, entsteht auch weniger Reaktionswärme, sodass die Oszillationen vermutlich deswegen unterbleiben.

Zu besserer Übersicht über die Ergebnisse der Messungen wurden diese in Diagrammen zusammengefasst. In den Abbildungen 5.4.2.4-3 und 5.4.2.4-4 sind die Umsätze und Ausbeuten von Messungen mit 6 % (L L^{-1}) Ethanol und unterschiedlichen Katalysatorbelastungen ($1,6 \text{ ml min}^{-1}$ (STP) $\text{mg}_{(\text{Kat})}^{-1}$ und $3,2 \text{ ml min}^{-1}$ (STP) $\text{mg}_{(\text{Kat})}^{-1}$) dargestellt.

In den Abbildungen 5.4.2.4-3a - e sind bei unterstöchiometrischen Verhältnissen ($< 3 \text{ \% (L L}^{-1}) \text{ O}_2$) kaum Unterschiede festzustellen. Bei stöchiometrischen Verhältnissen und darüber sind die Umsätze bei 20 ml min^{-1} (STP) deutlich höher. Hier steigen die Ethanol-Umsätze mit dem Sauerstoffangebot weiter an, während die Ausbeuten konstant bleiben und in Folge

dessen die Selektivität bezüglich des Acetaldehyds linear abnimmt. Der Sauerstoff-Umsatz durchschreitet bei 2 % (L L^{-1}) O_2 ein Minium und steigt ab 3 % (L L^{-1}) O_2 leicht an.

Bei 80 ml min^{-1} (STP) steigt der Ethanol-Umsatz bis zu einem Sauerstoffvolumenanteil von 4 % (L L^{-1}) an, durchschreitet ein Maximum von 45 % ($\text{p}(\text{O}_2)\uparrow$) bis 65 % ($\text{p}(\text{O}_2)\downarrow$) und fällt dann wieder auf ca. 35 % ab. Die Selektivität fällt wie bei 20 ml min^{-1} (STP) ab, springt aber über 4 % (L L^{-1}) O_2 wieder auf 100 %. Bei 4 % (L L^{-1}) O_2 im absteigenden Ast ist der Umsatz deutlich höher als im aufsteigenden Ast. Betrachtet man aber die Messung genauer, so kann man sehen, dass hier die Messung nicht stationär ist und tendenziell noch stark abfällt (siehe Abbildung 5.4.2.4-2), sodass sich die Umsätze über einen noch längeren Zeitraum aufeinander zubewegt hätten. Der Sauerstoff-Umsatz fällt tendenziell mit steigendem Sauerstoffvolumenanteil stark ab, von 85 % (1 % (L L^{-1}) O_2) auf 15 % (6 % (L L^{-1}) O_2).

Gasbelastung von $1,6 \text{ ml min}^{-1}$ (STP) $\text{mg}_{(\text{Kat})}^{-1}$

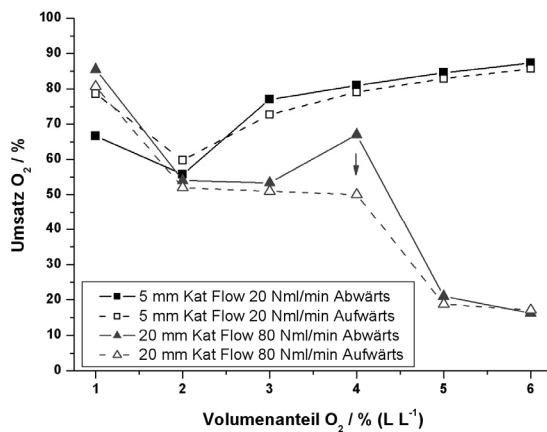


Abb. 5.4.2.4-3a: Vergleich der O_2 -Umsätze bei einer Katalysatorbelastung von $1,6 \text{ ml min}^{-1}$ (STP) $\text{mg}_{(\text{Kat})}^{-1}$. Ethanol-Volumenanteil = 6 % (L L^{-1}), 360 °C.

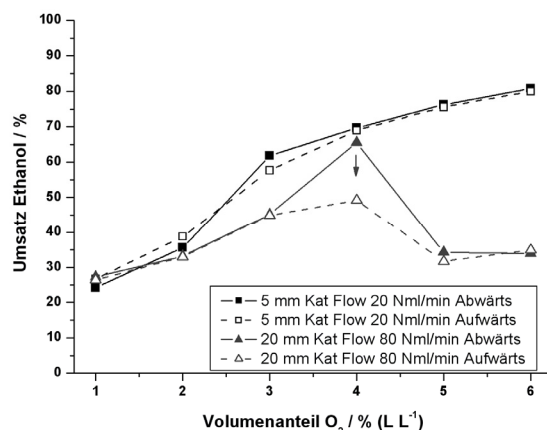


Abbildung 5.4.2.4-3b: Vergleich der relativen Ethanol-Umsätze bei einer Katalysatorbelastung von $1,6 \text{ ml min}^{-1}$ (STP) $\text{mg}_{(\text{Kat})}^{-1}$. Ethanol-Volumenanteil = 6 % (L L^{-1}), 360 °C.

Katalysatorbelastung von $3,2 \text{ ml min}^{-1}$ (STP) $\text{mg}_{(\text{Kat})}^{-1}$

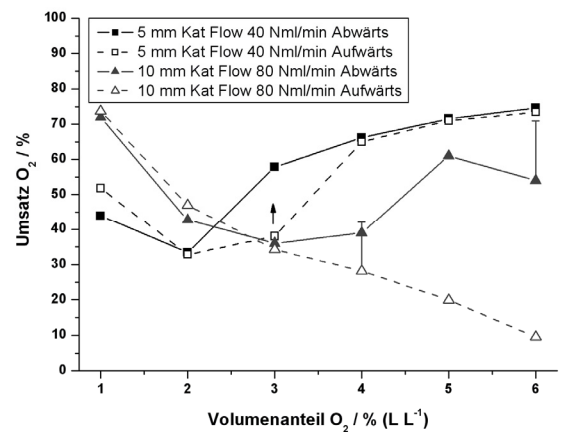


Abb. 5.4.2.4-4a: Vergleich der O_2 -Umsätze bei einer Katalysatorbelastung von $3,2 \text{ ml min}^{-1}$ (STP) $\text{mg}_{(\text{Kat})}^{-1}$. Ethanol-Volumenanteil = 6 % (L L^{-1}), 360 °C.

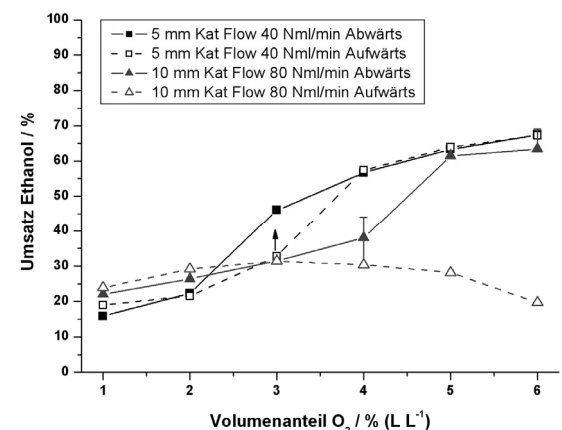


Abbildung 5.4.2.4-4b: Vergleich der relativen Ethanol-Umsätze bei einer Katalysatorbelastung von $3,2 \text{ ml min}^{-1}$ (STP) $\text{mg}_{(\text{Kat})}^{-1}$. Ethanol-Volumenanteil = 6 % (L L^{-1}), 360 °C.

Katalysatorbelastung von $1,6 \text{ ml min}^{-1} \text{ mg}_{(\text{Kat})}^{-1}$

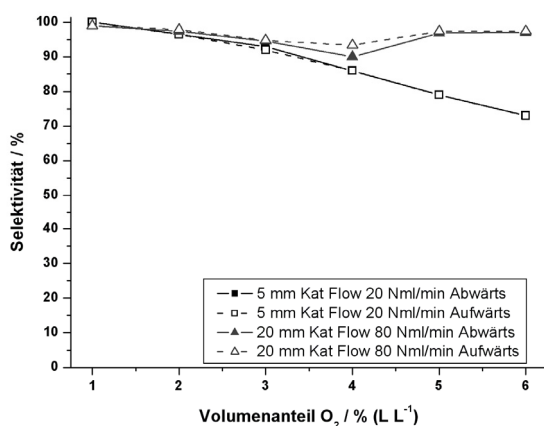


Abb. 5.4.2.4-3c: Vergleich der Selektivitäten bei einer Katalysatorbelastung von $1,6 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP) mg}_{(\text{Kat})}^{-1}$. Ethanol-Volumenanteil = 6 % (L L⁻¹), 360 °C.

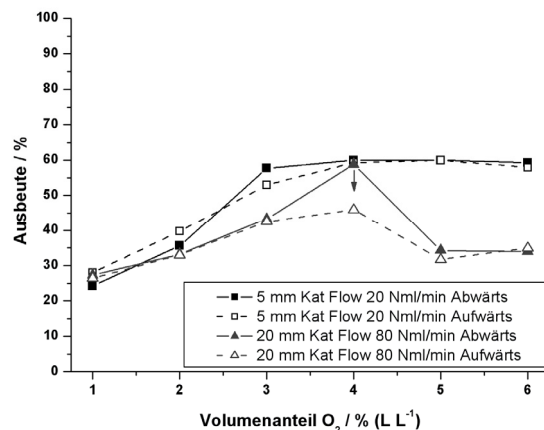


Abbildung 5.4.2.4-3d: Vergleich der Ausbeuten bei einer Katalysatorbelastung von $1,6 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP) mg}_{(\text{Kat})}^{-1}$. Ethanol-Volumenanteil = 6 % (L L⁻¹), 360 °C.

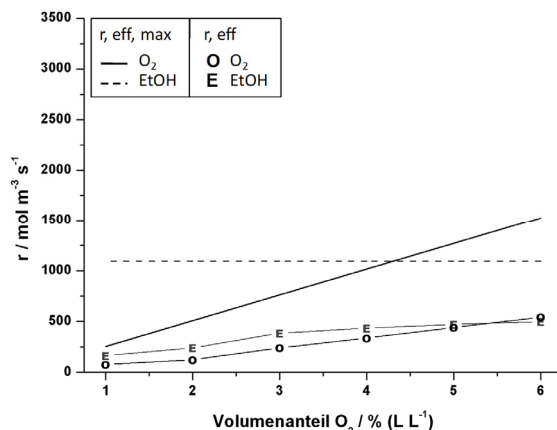


Abbildung 5.4.2.4-3e: Abschätzung des Einflusses des äußeren Stofftransportes für die Abbildung 5.4.2.4-3a+b für den „5 mm Katalysator“ bei $20 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP)}$. Die Werte für $r_{\text{eff,max}}$ (gerade Linien) wurden theoretisch berechnet (s. Kapitel 8.4.3), während r_{eff} (E, O) über experimentelle Werte bestimmt wurde.

Katalysatorbelastung von $3,2 \text{ ml min}^{-1} \text{ mg}_{(\text{Kat})}^{-1}$

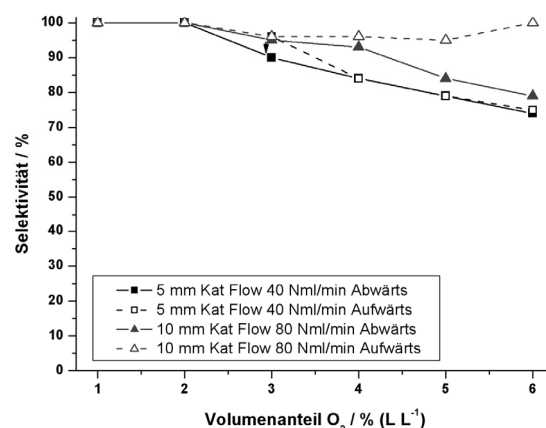


Abbildung 5.4.2.4-4c: Vergleich der Selektivität bei einer Katalysatorbelastung von $3,2 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP) mg}_{(\text{Kat})}^{-1}$. Ethanol-Volumenanteil = 6 % (L L⁻¹), 360 °C.

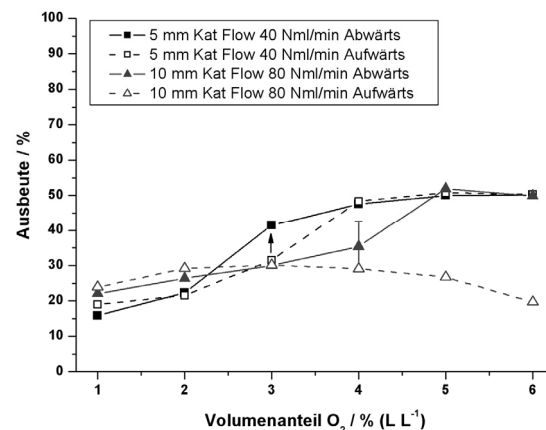


Abbildung 5.4.2.4-4d: Vergleich der Ausbeuten bei einer Katalysatorbelastung von $3,2 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP) mg}_{(\text{Kat})}^{-1}$. Ethanol-Volumenanteil = 6 % (L L⁻¹), 360 °C.

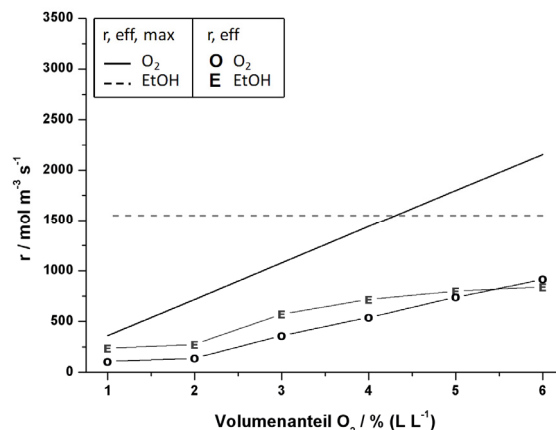


Abbildung 5.4.2.4-4e: Abschätzung des Einflusses des äußeren Stofftransportes für die Abbildung 5.4.2.4-4a+b für den „5 mm Katalysator“ bei $40 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP)}$. Die Werte für $r_{\text{eff,max}}$ (gerade Linien) wurden theoretisch berechnet (s. Kapitel 8.4.3), während r_{eff} (E, O) über experimentelle Werte bestimmt wurde.

Bei einer Erhöhung der Katalysatorbelastung von $1,6 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP)} \text{ mg}_{(\text{Kat})}^{-1}$ auf $3,2 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP)} \text{ mg}_{(\text{Kat})}^{-1}$ (Abbildungen 5.4.2.4-4a - e) sind bei den niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten ($20 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP)}$ gegenüber $40 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP)}$) bis auf die sinkenden relativen Umsätze kaum Unterschiede festzustellen. Bei 3 % (L L^{-1}) O_2 im aufsteigenden Ast war noch keine Stationarität erreicht, sodass sich die Lücke u. U. noch hätte schließen können.

Die Ergebnisse bei $80 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP)}$ sind sehr uneinheitlich. Bis einschließlich 3 % (L L^{-1}) O_2 ist kein Unterschied zwischen auf- und absteigendem Sauerstoffast festzustellen. Der O_2 -Umsatz fällt von 74 % (1 % (L L^{-1}) O_2) auf 35 % (3 % (L L^{-1}) O_2), während der Ethanol-Umsatz und die Ausbeute schwach linear ansteigen. Über 3 % (L L^{-1}) O_2 spalten sich die Äste auf.

Im absteigenden Ast nimmt die Selektivität von 2 % (L L^{-1}) O_2 an mit steigendem Sauerstoffangebot linear ab. Der Ethanol-Umsatz nimmt von 4 auf 5 % (L L^{-1}) O_2 nochmals deutlich von 35 auf 60 % zu, ebenso der O_2 -Umsatz, der von 40 auf 60 % ansteigt. Der O_2 -Umsatz zeigt somit ein Minimum bei 3 % (L L^{-1}) O_2 . Bei 5 und 6 % (L L^{-1}) O_2 gleichen sich die Umsätze und Ausbeuten den Werten bei einem Durchfluss von $40 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP)}$ an.

Im aufsteigenden Ast nehmen die Umsätze mit steigenden $p(\text{O}_2)$ dagegen ab, während die Selektivität wieder auf bis zu 100 % ansteigt. Über den ganzen Sauerstoffbereich gesehen, liegen die Ethanol-Umsätze und Acetaldehyd-Ausbeuten zwischen 20 und 30 % mit einem Maximum bei 3 % (L L^{-1}) O_2 .

Die Abschätzung des äußeren Stofftransports beim „5 mm Katalysator“ ($20 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP)}$ und $40 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP)}$) ergibt, dass hier die Gefahr einer Stofftransporthinderung etwas niedriger ist als bei den höheren Temperaturen in der Temperaturvariation. Es kann aber vor allem bei den niedrigen Sauerstoffkonzentrationen ein Einfluss durch eine Stofftransporthemmung nicht ausgeschlossen werden.

Diskussion der unterschiedlichen Katalysatorbelastungen bei 6 % Ethanol:

Bei 6 % (L L^{-1}) Ethanol sind deutliche Unterschiede bei gleicher Katalysatorbelastung aber unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten festzustellen. Worin die Ursachen für diese Unterschiede liegen könnten, darauf wird später in der Diskussion zusammen mit den Messungen bei 2 % (L L^{-1}) Ethanol nochmals genauer eingegangen.

Hier sollen nur die doch recht ähnlichen Messungen von 20 und $40 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP)}$ (entspricht $1,6$ und $3,2 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP)} \text{ mg}_{(\text{Kat})}^{-1}$) diskutiert werden. Die Messungen lassen sich in zwei Bereiche einteilen, zum einen den unterstöchiometrischen Sauerstoffbereich und zum anderen den stöchiometrischen Bereich und darüber. Im unterstöchiometrischen Bereich ist die Reaktion selektiv und der Sauerstoff-Umsatz fällt.

Interessanter ist der Bereich ab 3 % (L L⁻¹) O₂. Hier scheint der Sauerstoff formell nach einer Reaktion 2. Ordnung abzureagieren (Glg. 5.4.2.2-8). Beim Durchfluss von 20 ml min⁻¹ (STP) konnte eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 70 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und bei 40 ml min⁻¹ (STP) eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 61 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Diese Ergebnisse werfen jedoch die Frage nach einem dazu passenden Reaktionsmodell auf, welche aber mit den gegebenen Informationen nicht beantwortet werden kann. Die Ausbeute steigt im unterstöchiometrischen Bereich mit dem Sauerstoffgehalt an und ist darüber unabhängig vom Sauerstoff. Das spricht dafür, dass die für Acetaldehyd katalytische Spezies ab 3 % (L L⁻¹) O₂ gesättigt ist und die Acetaldehydproduktion in Bezug auf Sauerstoff nach nullter Ordnung reagiert. Der zusätzlich vorhandene Sauerstoff wird dann in der Totaloxidation umgesetzt.

Dieselben Versuche wurden auch mit 2 % (L L⁻¹) Ethanol durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.4.2.4-5a-d und Abbildungen 5.4.2.4-6a-d dargestellt. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Ethanol ist deutlich höher als bei den Messungen mit 6 % (L L⁻¹) Ethanol. Die O₂-Konzentrations sprünge sind zum besseren Vergleich mit den Messungen mit 6 % (L L⁻¹) Ethanol nicht geändert worden, sodass der Bereich um den stöchiometrischen Punkt schlecht aufgelöst ist. Andererseits konnte so die Auswirkung von hohem Sauerstoffüberschuss untersucht werden.

Generell lässt sich feststellen, dass eine niedrige Belastung (Abbildung 5.4.2.4-5a-d) zu einem stabileren Katalysatorverhalten führt, d. h. es sind nahezu keine Oszillationen oder Instabilitäten festzustellen. Die Selektivität bleibt mit Werten von über 80 % relativ hoch, trotz der langen Verweilzeit und Ethanol-Umsätzen bis zu 85 % (siehe Abbildung 8.6.2-13a). Lediglich bei 3 % (L L⁻¹) O₂ und 20 ml min⁻¹ (STP) im aufsteigenden Ast, wo Instabilitäten auftreten, bricht sie massiv ein. Betrachtet man die Umsatz- und Ausbeute-Kurven, so fällt auf, dass bei 3 % (L L⁻¹) O₂ alle Kurven zusammentreffen. Zu höheren O₂-Konzentrationen hin spalten sich die Äste auf. Die absteigenden p(O₂)-Äste zeigen niedrigere Umsätze und Ausbeuten als die aufsteigenden Äste. Die Aufspaltung nimmt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt zu.

Bei niedrigen O₂-Konzentrationen ist beim „5 mm Katalysator“ ebenfalls beim Ethanol-Umsatz eine Aufspaltung der Äste zu sehen. Besonders bei 1 % (L L⁻¹) O₂ ist in der Messung ein Deaktivierungstrend zu sehen, der sich von 1 % (L L⁻¹) im absteigenden Ast, unterbrochen von 0 % O₂, dann bei 1 % (L L⁻¹) O₂ im aufsteigenden Ast fortsetzt (siehe Abbildung 8.6.2-4). D. h. die Werte stellen eine Momentaufnahme und keine stationären Werte dar, die vermutlich erst nach vielen Stunden erreicht worden wären.

Der Sauerstoff-Umsatz nimmt im absteigenden Ast (5 mm Katalysator) umgekehrt proportional zum Sauerstoffvolumenanteil von 85 auf 10 % ab.

Vergleicht man die Messung bei 20 ml min^{-1} (STP) mit der bei 80 ml min^{-1} (STP), so sind sie sich relativ ähnlich, wobei aber bei einem Durchfluss von 80 ml min^{-1} (STP) teils etwas höhere Umsätze und Ausbeuten erreicht werden. Lediglich bei $2 \% (\text{L L}^{-1}) \text{ O}_2$ ist ein Unterschied in Form eines Maximums im Umsatz und der Acetaldehyd-Ausbeute beim „20 mm Katalysator“ zu sehen. Die Ausbeuten-Verläufe folgen den Ethanol-Umsätzen, jedoch in einem schmalen Rahmen von 45 bis 70 % (siehe Abbildung 8.6.2-13b) oder 1,0 bis 1,5 % (L L^{-1}).

Katalysatorbelastung von $1,6 \text{ ml min}^{-1} \text{ mg}(\text{Kat})^{-1}$

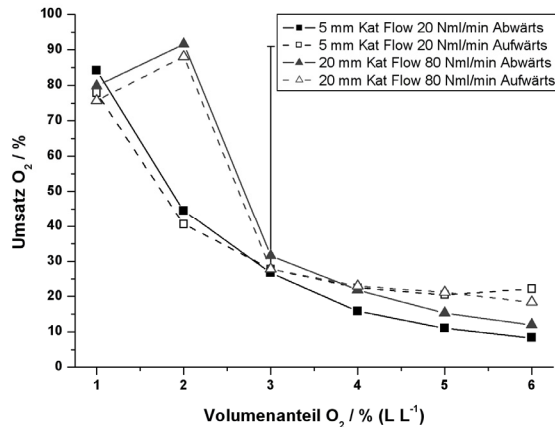


Abbildung 5.4.2.4-5a: Vergleich der relativen Sauerstoff-Umsätze bei einer Katalysatorbelastung von $1,6 \text{ ml min}^{-1}$ (STP) $\text{mg}(\text{Kat})^{-1}$. $2 \% (\text{L L}^{-1})$ Ethanol, 360°C .

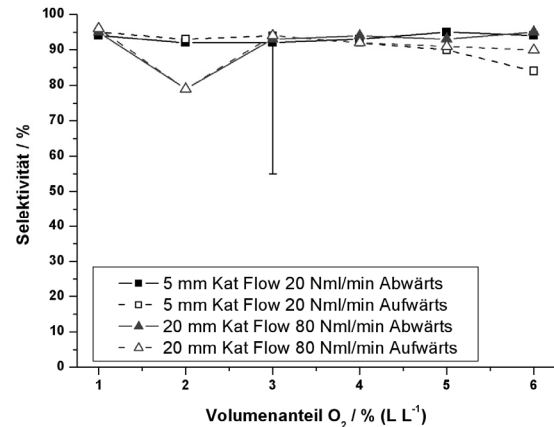


Abb. 5.4.2.4-5b: Vergleich der Selektivitäten bei einer Katalysatorbelastung von $1,6 \text{ ml min}^{-1}$ (STP) $\text{mg}(\text{Kat})^{-1}$. $2 \% (\text{L L}^{-1})$ Ethanol, 360°C .

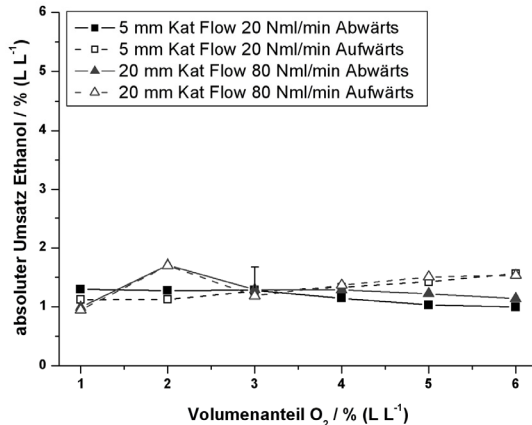


Abbildung 5.4.2.4-5c: Vergleich der relativen/absoluten Ethanol-Umsätze bei einer Katalysatorbelastung von $1,6 \text{ ml min}^{-1}$ (STP) $\text{mg}(\text{Kat})^{-1}$. $2 \% (\text{L L}^{-1})$ Ethanol, 360°C .

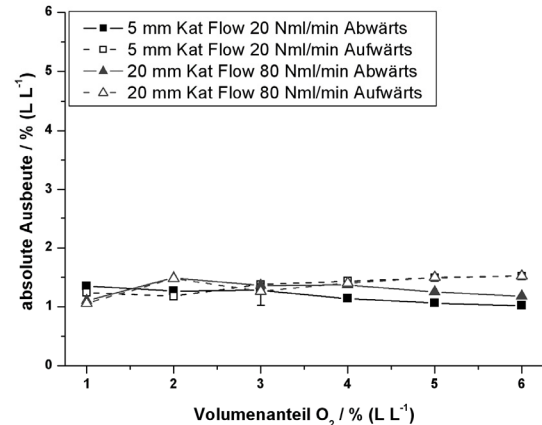


Abbildung 5.4.2.4-5d: Vergleich der relativen/absoluten Ausbeuten bei einer Katalysatorbelastung von $1,6 \text{ ml min}^{-1}$ (STP) $\text{mg}(\text{Kat})^{-1}$. $2 \% (\text{L L}^{-1})$ Ethanol, 360°C .

Mit der Erhöhung der Katalysator-Belastung (Abbildung 5.4.2.4-6a-d) fallen die Umsätze etwas niedriger aus. Außerdem lässt sich feststellen, dass hier verstärkt Oszillationen und Instationaritäten auftreten. Während sich die absteigenden Äste noch annähernd ähnlich verhalten, trifft das bei den aufsteigenden Ästen nicht mehr zu. Bei den absteigenden Ästen nimmt der Ethanol-Umsatz zunächst mit dem Sauerstoffgehalt zu, durchläuft bei $2 - 3 \% (\text{L L}^{-1}) \text{ O}_2$ ein Maximum und sinkt dann wieder ab. Dabei ist der Ethanol-Umsatz im Bereich von 1 bis $3 \% (\text{L L}^{-1}) \text{ O}_2$ beim „5 mm Katalysator“ höher und im Bereich von 4 bis $6 \% (\text{L L}^{-1}) \text{ O}_2$ beim

„10 mm Katalysator“ höher. Bei den aufsteigenden Ästen nimmt der Ethanol-Umsatz in etwa linear mit der Sauerstoffkonzentration zu, wobei jeweils ein Datenpunkt etwas davon abweicht (bei 2 bzw. 3 % (L L⁻¹) O₂). Betrachtet man beim Katalysator mit 5 mm Länge die Bereiche, in denen der Katalysator selektiv arbeitet, so kann man sagen, dass die Ausbeuten dort nahezu unabhängig von der Sauerstoffkonzentration sind. Lediglich bei 5 bis 6 % (L L⁻¹) O₂ ist ein Auseinanderdriften zu erkennen. Beim „10 mm Katalysator“ schwanken die Ausbeuten in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt stärker, bleiben aber auch tendenziell eher konstant. Nur bei 5 bis 6 % (L L⁻¹) O₂ im aufsteigenden Ast ist ein Zusammenbruch der Ausbeuten und der Selektivität zu verzeichnen. In Bereichen, in denen Oszillationen und Instabilitäten auftreten, werden weniger die Ethanol-Umsätze beeinflusst, sondern es ist vielmehr ein Zusammenbruch der Ausbeuten und der Selektivität festzustellen. Die relativen Umsätze und Ausbeuten sind in Kapitel 8.6.2 zu finden, da bei ihnen selbst kleine Schwankungen der absoluten Konzentrationen so verstärkt dargestellt werden, dass Trends nur schwierig erkennbar sind, wie es bereits die Selektivitäten in Abbildung 5.4.2.4-6d andeuten.

Katalysatorbelastung von 3,2 ml min⁻¹ mg_(Kat)⁻¹

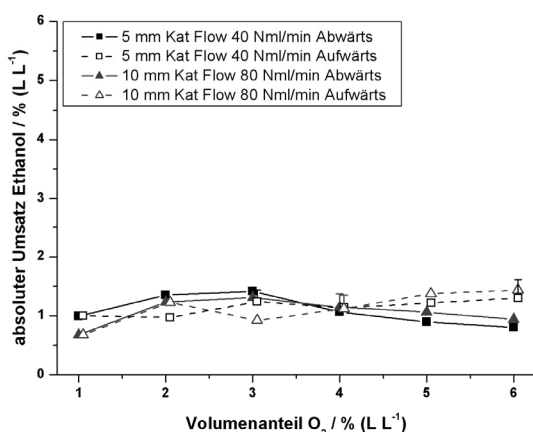


Abbildung 5.4.2.4-6a: Vergleich der absoluten Ethanol-Umsätze bei einer Katalysatorbelastung von 3,2 ml min⁻¹ (STP) mg_(Kat)⁻¹. 2 % (L L⁻¹) Ethanol, 360 °C.

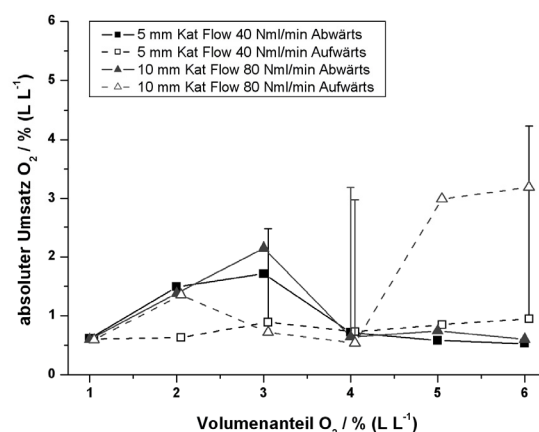


Abbildung 5.4.2.4-6b: Vergleich der absoluten O₂-Umsätze bei einer Katalysatorbelastung von 3,2 ml min⁻¹ (STP) mg_(Kat)⁻¹. 2 % (L L⁻¹) Ethanol, 360 °C.

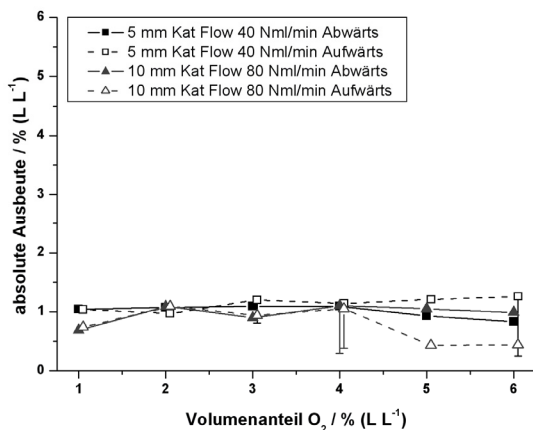


Abbildung 5.4.2.4-6c: Vergleich der Ausbeuten bei einer Katalysatorbelastung von 3,2 ml min⁻¹ (STP) mg_(Kat)⁻¹. 2 % (L L⁻¹) Ethanol, 360 °C.

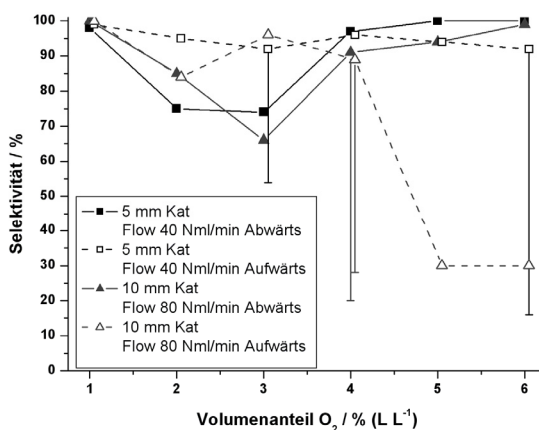


Abb. 5.4.2.4-6d: Vergleich der Selektivitäten bei einer Katalysatorbelastung von 3,2 ml min⁻¹ (STP) mg_(Kat)⁻¹. 2 % (L L⁻¹) Ethanol, 360 °C.

Diskussion der unterschiedlichen Katalysatorbelastungen von 2 % Ethanol im Vergleich zu 6 % Ethanol:

Die Frage, ob ein Stofftransportproblem vorliegt, ist nicht ganz einfach zu beantworten. Bei den Messungen mit 2 % (L L^{-1}) Ethanol sind bei gleicher Katalysatorbelastung und unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten keine wesentlichen Unterschiede festzustellen. Dies bedeutet, dass keine Stofftransporthemmung vorliegt.

Bei den Messungen mit 6 % (L L^{-1}) Ethanol sind dagegen deutliche Unterschiede festzustellen. Die Unterschiede sind aber anders als man es zunächst vermuten würde. Die Fließgeschwindigkeit beeinflusst die hydrodynamische Grenzschicht und somit den Stofftransport. Mit höherer Strömungsgeschwindigkeit wird die hydrodynamische Grenzschicht kleiner und die Diffusion durch sie hindurch wird erleichtert. Daher sollte bei einer höheren Strömungsgeschwindigkeit Reaktionsgas schneller an die Katalysatoroberfläche transportiert werden und somit bei einer durch Stofftransport bestimmten Reaktion ein höherer Umsatz generiert werden.

In diesem Fall ist es aber umgekehrt. Bei kleinerer Strömungsgeschwindigkeit ist der Umsatz teils deutlich höher und die gemessene Temperatur niedriger. Bei 80 ml min^{-1} (STP) ist die Temperatur des Produktgases hinter dem Katalysator um bis zu 10°C höher als bei 40 oder 20 ml min^{-1} (STP). Die höhere Temperatur ist mit einem geringeren Umsatz verbunden. Dies widerspricht den normalen Vorstellungen.

Die gemessene Temperatur ist aber nur unter Vorbehalt zu nutzen. Das Thermoelement konnte erst nach dem Katalysatoreinbau hinter dem Katalysator positioniert werden. Somit ist die Katalysatortemperatur nicht direkt zu messen. Testmessungen mit Kupfergrieß haben gezeigt, dass der Katalysator durch den direkten Kontakt mit dem Thermoelement schon beeinflusst wird. Durch die Wärmeleitung des Thermoelements veränderte sich vermutlich die Temperatur der angrenzenden Katalysatorkörner, sodass die Zusammensetzung des Katalysators inhomogen wurde. Dies war durch verschiedene Farben des Katalysators um das Thermoelement herum ersichtlich. Die Position des Thermoelements ist sowohl in der Höhe als auch in der radialen Ausrichtung mit einem Fehler von etwa 2 mm behaftet, was in Relation zur Blechlänge schon bedeutend ist und somit auch zu unterschiedlichen Temperaturen führen kann.

Da die Messungen bei 40 und 20 ml min^{-1} (STP) und „5 mm Katalysator“ relativ ähnlich sind, muss der entscheidende Einfluss zwischen 40 und 80 ml min^{-1} (STP) und einer Katalysatorlänge von über 5 mm zum Tragen kommen. Durch den höheren Umsatz bei den niedrigen Volumenströmen kann ein Einfluss durch den äußeren Stofftransport vermutlich ausgeschlossen werden. Da der Katalysator, wie bereits in der Literatur bzw. in der nicht repräsentativen Temperaturmessung erwähnt (Kapitel 3.6), sehr temperaturempfindlich reagiert, ist hier wohl in der Temperaturempfindlichkeit eine Ursache zu vermuten. Durch die höhere Ethanolkonzentration

bei 6 % (L L⁻¹) Ethanol im Vergleich zu den 2 % (L L⁻¹) Ethanol-Messungen wird mehr umgesetzt, wodurch auch mehr Reaktionswärme frei wird. Durch die Verwendung von Blechen ist deren Kontakt zur Reaktorwand (hauptsächlich an den Blechecken) bei unterschiedlichen Längen nicht gleichmäßig und somit auch die Wärmeableitung zur Reaktorwand. Dies hat vermutlich einen Einfluss auf den Zustand des Katalysators und somit auf die Aktivität. Als weitere Ursache käme in Frage, dass die Messungen bei den niedrigen Volumenströmen auf dem gleichen Blech basieren und dieses mit 80 ml min⁻¹ (STP) eingefahren wurde. Dadurch könnte vor allem in den hinteren Blechbereichen zusätzliche katalytisch aktive Oberfläche generiert worden sein, die dann bei kleineren Volumenströmen zum Tragen kommt. Damit hatte das 5 mm Blech eine andere Vorgeschichte als die längeren Bleche. Diese hätten dann auch mit einem deutlich höheren Volumenstrom vorbehandelt werden müssen, um ebenfalls in den hinteren Blechzonen zusätzliche Oberfläche zu generieren. Abschließend konnte die genaue Ursache für die Unterschiede nicht ermittelt werden.

Von der Diskussion um den Stofftransport abgesehen, zeigt die Reaktion bei einer Katalysatorbelastung von 1,6 ml min⁻¹ (STP) mg_(Kat)⁻¹ bei 2 % (L L⁻¹) Ethanol und 20 ml min⁻¹ (STP) Durchfluss recht deutlich eine Sauerstoffabhängigkeit nullter Ordnung. Nach Glg. 5.4.2.2-4 beträgt die Geschwindigkeitskonstante $k = 1,95 \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Die Acetaldehyd-Ausbeute bleibt über den ganzen Sauerstoffbereich weitgehend konstant. Dies ist erstaunlich, weil das Sauerstoffangebot bis zur Stöchiometrie der Totaloxidation ansteigt. Unter den gegebenen Bedingungen ist die für Acetaldehyd aktive Spezies sogar bis weit in den oxidativen Bereich hinein stabil. Wird die Belastung auf 3,2 ml min⁻¹ (STP) mg_(Kat)⁻¹ erhöht, fängt der Katalysator an instabil zu werden (vermutlich durch die erhöhte Wärmeproduktion).

Aus diesen Daten kann gefolgert werden, dass die Katalysator-Temperatur, beeinflusst durch die Ofentemperatur, die Strömungsgeschwindigkeit und die umgesetzten Stoffmengen, eine entscheidende Rolle für die Fahrweise des Katalysators bzw. für die Stabilität der katalytischen Spezies spielt. Bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten weist der Katalysator ein stabileres Verhalten auf, ohne Wechsel zwischen Total- und Partialoxidation und ohne Oszillationen. Außerdem begünstigt eine kleinere Fließgeschwindigkeit die Stabilität der katalytischen Spezies bei höheren Sauerstoffvolumenanteilen. Andererseits nimmt dabei die Totaloxidation zu.

5.4.2.5 Einfluss der Kupferformulierung

Bei den Messungen mit Ethanol am Kupferblech in der bestehenden Anlage war an vielen Stellen ersichtlich, dass die Prozesse in den einzelnen Sauerstoffstufen noch nicht abgeschlossen waren. Da alle Stufen eines Sauerstoff-Astes innerhalb eines Tages durchschritten werden mussten, blieb für die einzelnen Stufen nur eine begrenzte Zeit. Um die Versuche ohne anlagenbedingte zeitliche Beschränkungen durchzuführen, wurde eine neue automatisierte und mit verbesserter Sicherheitsüberwachung ausgestattete Anlage aufgebaut. Es wurde versucht, die Experimente aus der bestehenden Anlage mit den Blechen fortzuführen, mit Versuchszeiten von mehreren Tagen ohne Unterbrechung, mit dem Zweck, die Stationarität der Stufen abzuwarten. Bei 360 °C war das Blech auch über einen Zeitraum von drei Wochen stabil. Bei höheren Temperaturen ist jedoch wieder Wasserstoff entstanden, der innerhalb von zwei Wochen zum Zerfall des Bleches geführt hat. Somit schied das Blech als Katalysator für Langzeitversuche aus und es wurden Alternativen gesucht. Die Verwendung einer Schüttung aus Kupfergrieß führt durch Sinterprozesse zu einem Verschluss des Reaktorrohres mit anschließender Kanalbildung. Um dies zu verhindern, wurde der Kupfergrieß mit Inertmaterial verdünnt. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde Quarzglasgranulat mit einer Korngröße von 0,3 - 0,5 mm mit einem Leerraumvolumen von 50 % gewählt. Eine gleichmäßige Einbringung des verdünnten Katalysators in das Quarzglasrohr war nur mit Kupfergrieß möglich.

In folgenden Messungen wurde bei 380 °C mit 4 % (L L^{-1}) Ethanol ein Vergleich von Kupferblech (12,5 mg, 5 mm Länge, Abbildung 5.4.2.5-1) mit der gleichen Masse an verdünntem Kupfergrieß (verdünnt auf 25 mm Länge, Abbildung 5.4.2.5-2) erstellt. Für die Katalyse ist aber die Katalysatoroberfläche ein wesentlicher Faktor. Ein Vergleich über identische Katalysatoroberflächen war jedoch nicht möglich, da die Oberfläche des Kupfergrießes nicht bestimmt werden konnte.

Bei der Messung am Kupferblech in Abbildung 5.4.2.5-1 sind starke Oszillationen zu finden, deren Verlauf denen in Abbildung 5.4.2.1-4a ähneln. Die Oszillationen sind über einen Sauerstoffbereich von 4 bis 6 % (L L^{-1}) O_2 zu finden. Sie sind ebenfalls mit einer stark oszillierenden Proben temperatur verbunden, die eine Amplitude von bis zu 40 °C erreicht. Bei dieser Messung wurde das Thermoelement (0,5 mm dünn) schon beim Einbau reproduzierbar direkt hinter dem Blech positioniert. Im Bereich von 1 bis 3 % (L L^{-1}) O_2 ist die Reaktion stabil. Bezogen auf die selektive Reaktion sind der Ethanol-Umsatz und die Acetaldehyd-Ausbeute über den ganzen Sauerstoffbereich nahezu konstant mit Werten von etwa 30 %. Der Sauerstoff-Umsatz nimmt in Näherung umgekehrt proportional zur Sauerstoffeingangskonzentration ab.

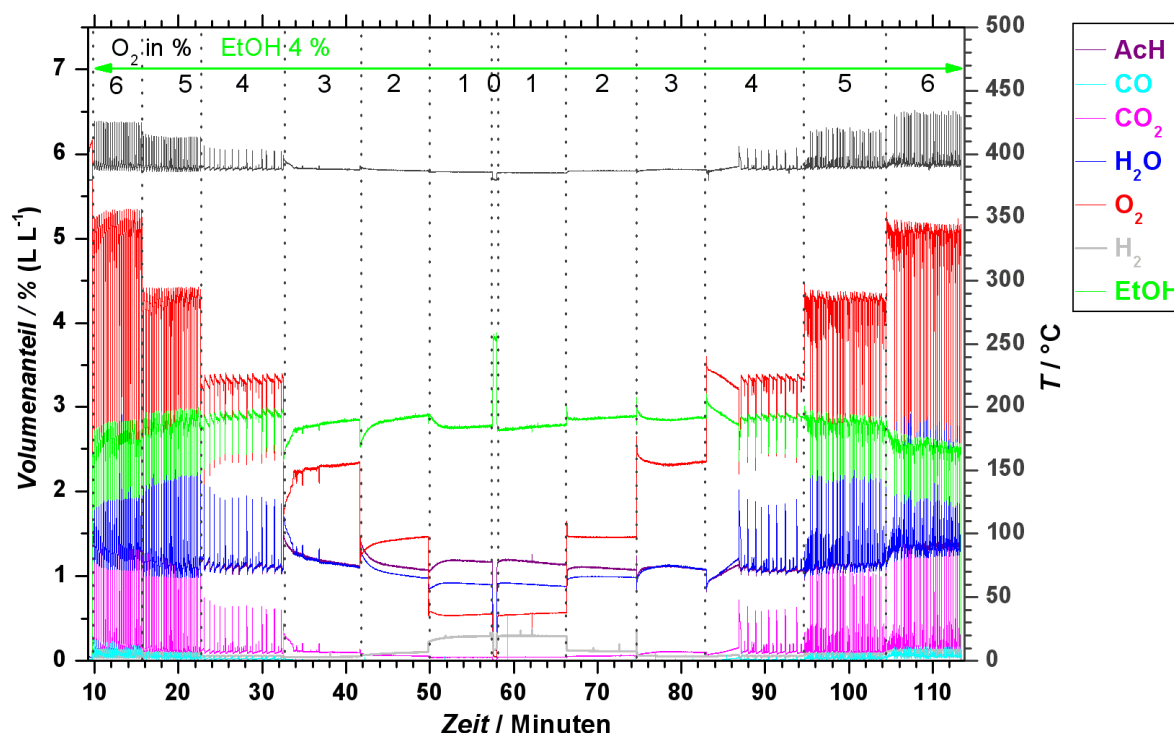


Abbildung 5.4.2.5-1: Konzentrationsprogrammierter Versuch an Kupfer: Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff wird auf Reaktionsgas mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff und 4 % (L L^{-1}) Ethanol geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wird sprunghaft um 1 % (L L^{-1}) geändert. Sowohl die Abwärtsstufen als auch die Aufwärtsstufen sind dargestellt. Einwaage: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min^{-1} (STP), Temperatur: 380°C .

Der Kupfergrieß wurde vor dem Einsatz mit Ethanol über drei Tage mit Wasserstoff eingefahren, wie es in Kapitel 4.4.3.3 beschrieben wurde. Ziel der Einfahrprozedur mit Wasserstoff war es, den Kupfergrieß mit Hilfe der Wasserstoffkrankheit (siehe Kapitel 3.4) zu Pulver zerfallen zu lassen. Damit sollte der Wirkung von Wasserstoff, der bei der Partialoxidation von Ethanol bei Temperaturen von über 360°C frei wird, vorgegriffen werden. Somit sollten nur noch geringe Einfahreffekte zu erwarten sein.

Der Verlauf der Kupfergrieß-Messung unterscheidet sich deutlich von dem mit Kupferblech. Zunächst sind die Umsätze deutlich höher. Im Bereich von 4 bis 6 % (L L^{-1}) O_2 sind keine Oszillationen mehr zu finden. Auch die Proben-Temperatur ist stabil. Das Thermoelement (0,5 mm dünn) wurde direkt hinter die Schüttung positioniert. Bei 2 bis 3 % (L L^{-1}) O_2 ist Essigsäure und bei 3 % (L L^{-1}) O_2 auch eine größere Menge an CO_2 festzustellen. Der Acetaldehyd ist beim stöchiometrischen Sauerstoffgehalt und darüber nahezu konstant. Über die komplette Messung sind etliche kleine, kurzzeitige und unregelmäßige Schwankungen in der Gaszusammensetzung festzustellen. Störungen, die direkt auf schwankende MFC-Signale zurückgeführt werden konnten, wurden ausgeblendet.

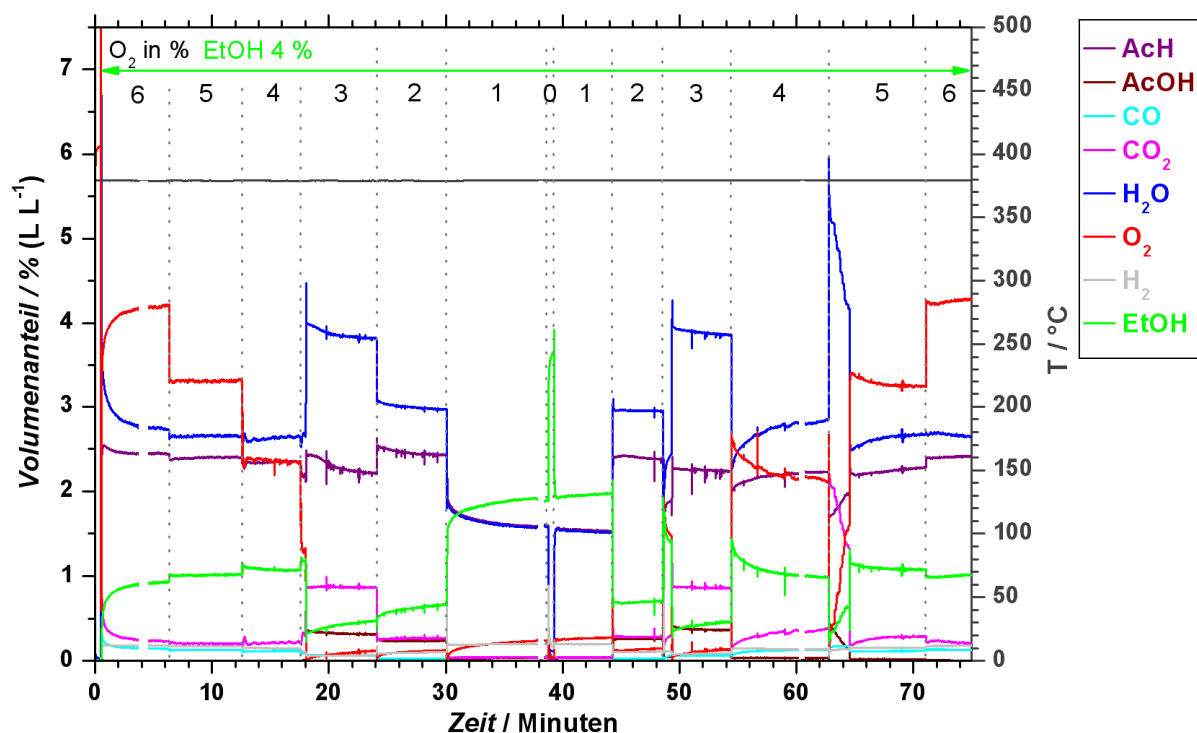


Abbildung 5.4.2.5-2: Konzentrationsprogrammierter Versuch an Kupfer: Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff wird auf Reaktionsgas mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff und 6 % (LL⁻¹) Ethanol geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wird sprunghaft um 1 % (LL⁻¹) geändert. Sowohl die Abwärtsstufen als auch die Aufwärtsstufen sind dargestellt. Einwaage: 12,4 mg (Kupfergrieß), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 380 °C.

Diskussion des Einflusses der Kupferformulierung:

Die Versuche sind bezüglich Gasphasenbedingungen, Reaktortemperaturen und eingesetzter Katalysatormassen identisch. Die für die Katalyse sehr wichtige Größe der Katalysatoroberfläche dürfte sich jedoch stark unterscheiden, da der Kupfergrieß durch die Wasserstoffbehandlung weitgehend zu Pulver zerfallen war. Das Bemerkenswerte beim Vergleich der Messungen sind die Oszillationen bzw. deren Ausbleiben. Die Oszillationen sind immer mit einem Anstieg der Proben temperatur verbunden. Beim Blech kann die Reaktionswärme nur unzureichend über die Reaktorwand abgegeben werden. Dies ist daran ersichtlich, dass die Temperatur des Produktgases um bis zu 40 °C steigt. Dafür sind im Wesentlichen die kurze Verweilzeit, die kleine Fläche der Reaktorwand und der schlechte Kontakt des Bleches zur Reaktorwand verantwortlich. Bei der Katalysatorschüttung ist der Katalysator als Pulver feiner im Reaktorvolumen verteilt, wodurch es eine größere Oberfläche bietet. Aber das Reaktorvolumen hat um etwa das 2,5-fache zu- und damit die Katalysatorkonzentration abgenommen. Durch das Quarzglasgranulat und das größere Reaktorvolumen wurde der Wärmetausch soweit verbessert, dass direkt hinter der Schüttung trotz des höheren Umsatzes keine Temperaturschwankungen gemessen werden konnten. Die Gaszusammensetzung zeigt weiterhin Instabilitäten, die aber nur klein, kurz und unregelmäßig sind. D. h. der Katalysator ist weiterhin instabil, jedoch in stark verringertem

Maße. Dies könnte auf zwei Ursachen zurückzuführen sein. Die verbesserte Wärmeabfuhr verhindert ein temperaturbedingtes Aufschaukeln der Reaktion und sorgt so für mehr Stabilität. Die andere Ursache könnte mit der Größe der Kupferpartikel zusammenhängen. Durch die Einfahrprozedur wurde der Katalysator pulverisiert. Aus der Literatur und eigenen Messungen gibt es Hinweise darauf, dass Änderungen an der Katalysatoroberfläche über Keimbildungen erfolgen. Durch kleine Katalysatorpartikel wird die Ausbreitung der Veränderungen an jeder Partikelgrenze gestoppt oder gebremst, während sich beim Blech die Änderungen von einem Keim aus über das ganze Blech ausbreiten kann.

Kombiniert mit den Erkenntnissen aus der Katalysatormassenvariation ist aber die verbesserte Wärmeableitung als Argument wahrscheinlicher.

5.5 Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Acetaldehyd

Durch die Partialoxidation des Ethanols wurde in den bisherigen Messungen als Hauptintermediat Acetaldehyd gebildet. Bei der Oxidation von Ethanol ist aus thermodynamischer Sicht nicht Acetaldehyd das stabile Produkt, sondern eher Essigsäure bzw. als finales Produkt CO_2 . Daher sollte auch die Abreaktion des Acetaldehyds untersucht werden, um aufzuklären, welche Abbauprodukte entstehen und ob Acetaldehyd und Ethanol am Katalysator konkurrieren. Es besteht die Möglichkeit, dass sowohl Ethanol als auch Acetaldehyd über die gleichen katalytischen Zentren abreagieren. Um die Folgereaktion besser beurteilen zu können, wurde Acetaldehyd als Reduktionsmittel eingesetzt (Abbildung 5.5-1). Um festzustellen, wie stark die Konkurrenz zwischen Acetaldehyd und Ethanol ist, wurden Versuche sowohl nur mit Acetaldehyd als auch mit Acetaldehyd zusammen mit einer kleineren Menge Ethanol (Abbildung 5.5-2) durchgeführt. Die Versuche mit Acetaldehyd wurden analog zu den CP-Reaktionsexperimenten mit Ethanol durchgeführt. Der Volumenanteil an Acetaldehyd betrug 4 % (L L^{-1}) und der Sauerstoff-Volumenanteil wurde zwischen 0 und 5 % (L L^{-1}) stufenweise variiert. Als Hauptprodukte der Reaktion des Acetaldehyds am Kupfer (Abbildung 5.5-1) wurden bei allen Sauerstoffvolumenanteilen Kohlenmonoxid und Methanol detektiert. Weiterhin konnten Wasser, Kohlendioxid und Formaldehyd eindeutig identifiziert werden. Essigsäure ist dagegen nicht entstanden.

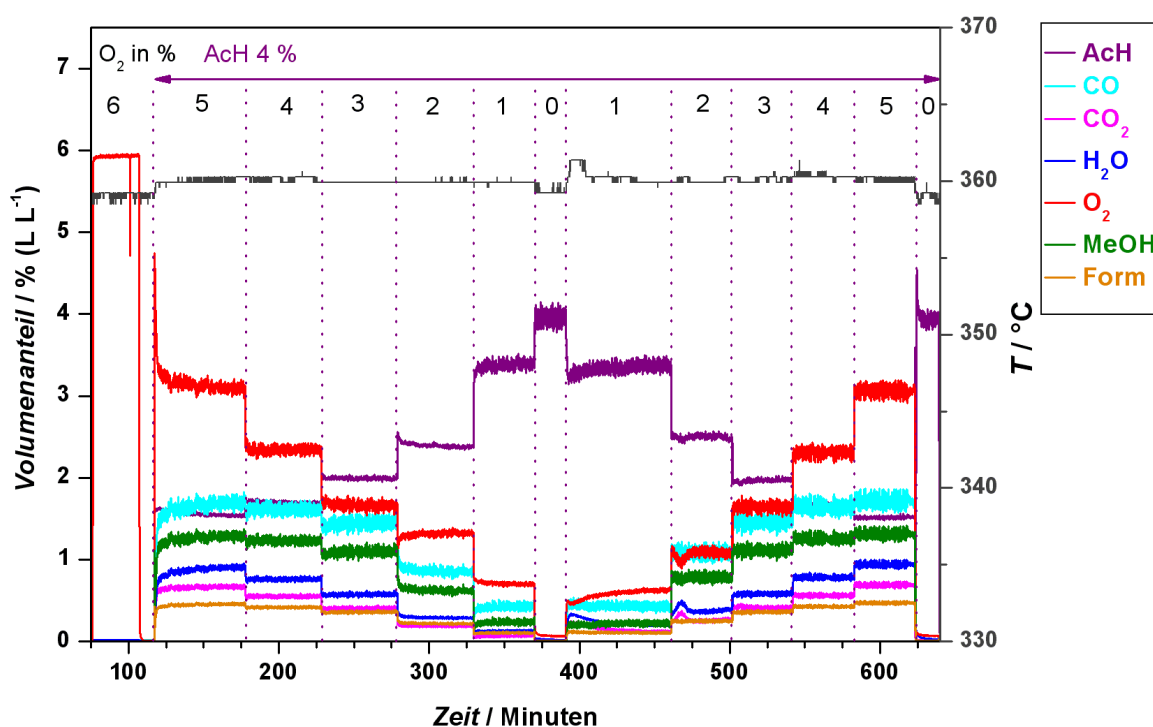


Abbildung 5.5-1: Konzentrationsprogrammierter Versuch von Acetaldehyd an Kupfer: Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff wird auf Reaktionsgas mit 5 % (L L^{-1}) Sauerstoff und 4 % (L L^{-1}) Acetaldehyd geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wird sprunghaft um 1 % (L L^{-1}) geändert. Einwaage: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min^{-1} (STP), Temperatur: 360 °C.

Die ab- und aufsteigenden Sauerstoffäste unterscheiden sich fast nicht. Lediglich bei 2 % (L L^{-1}) O_2 gibt es Unterschiede, dort ist aber im absteigenden Ast die C-Bilanz etwa 10 % kleiner als in der restlichen Messung. Auffällig ist, dass sich die Reaktionen nach einem Sauerstoffsprung sehr schnell stabilisieren und konstant werden. Nur in den Aufwärtsstufen sind bei 1 und 2 % (L L^{-1}) O_2 direkt nach dem Sauerstoffsprung Einfahreffekte zu sehen, bei denen die Totaloxidation kurzzeitig ansteigt. Beim Sprung von 1 auf 0 % (L L^{-1}) O_2 bricht die Reaktion von Acetaldehyd unmittelbar nach der Abwesenheit von Sauerstoff ab. Beim Vergleich mit Ethanol-Messungen wird Ethanol an derselben Stelle noch einige Zeit weiter umgesetzt. Untersucht man die Mengen der Produkte, so findet man, dass die Menge an CO der Summe an Methanol und Formaldehyd entspricht.

Abbildung 5.5-2 zeigt einen Versuch, bei dem im Eduktstrom sowohl 4 % (L L^{-1}) Acetaldehyd als auch eine kleinere Menge an Ethanol (1,2 % (L L^{-1})) zudosiert wurde.

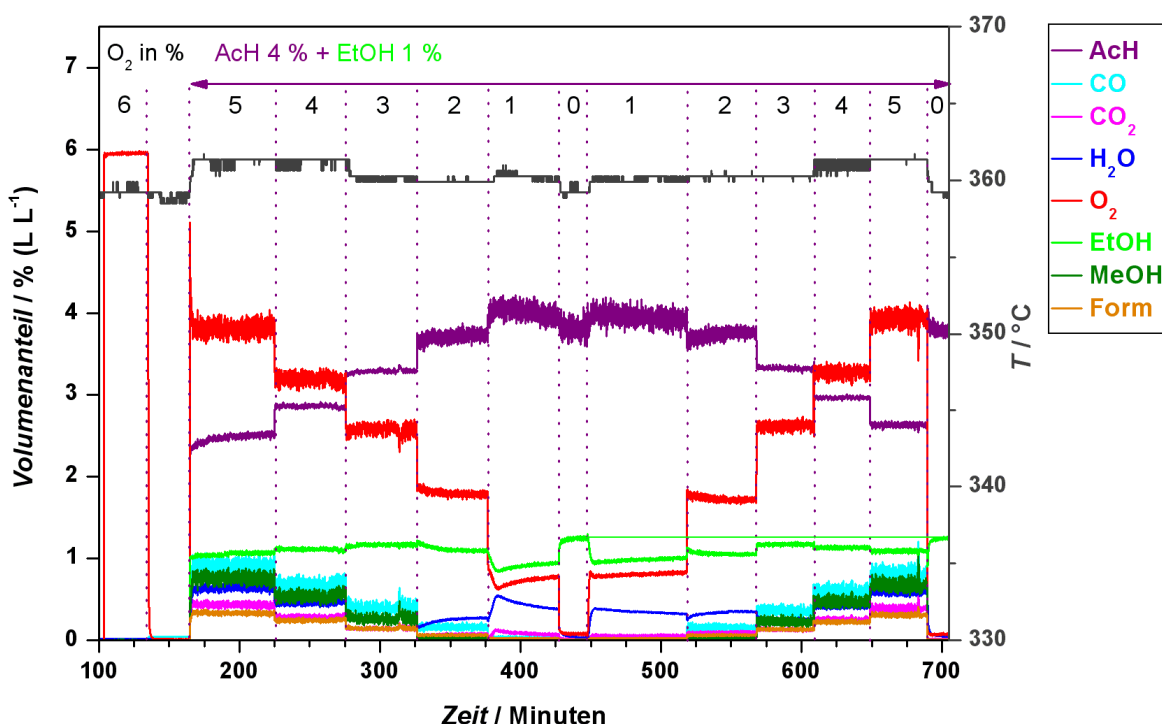


Abbildung 5.5-2: Konzentrationsprogrammierter Versuch von Acetaldehyd und Ethanol an Kupfer: Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff wird auf Reaktionsgas mit 5 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 1 % (L L^{-1}) Ethanol und 4 % (L L^{-1}) Acetaldehyd geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wird sprunghaft um 1 % (L L^{-1}) geändert. Sowohl die Abwärtsstufen als auch die Aufwärtsstufen sind dargestellt. Einwaage: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min^{-1} (STP), Temperatur: 360°C .

Hieran ist deutlich zu erkennen, dass die Wechselwirkung von Acetaldehyd mit der Kupferoberfläche durch die Anwesenheit von Ethanol stark beeinflusst wird. Obwohl das Acetaldehyd/Ethanol-Mischungsverhältnis im Eduktstrom 3,3:1 beträgt, wird im Vergleich zur Messung in der Abbildung 5.5-1 ein starker Rückgang aller möglichen Umsetzungsprodukte des Acetaldehyds verzeichnet. Der Ethanol-Umsatz ist bei 1 und 5 % (L L^{-1}) Sauerstoff am höchsten.

Der Acetaldehyd-Umsatz steigt mit der Sauerstoffkonzentration an. Die Anwesenheit von Ethanol reduziert den Acetaldehyd-Umsatz um 25 % (entspricht absolut 1 % (L L⁻¹) Acetaldehyd) von maximal 60 % drastisch auf 35 %. Im Gegenzug wird aber nicht mehr Ethanol umgesetzt. Der Ethanol-Umsatz beträgt maximal 17 % oder absolut 0,2 % (L L⁻¹) Ethanol.

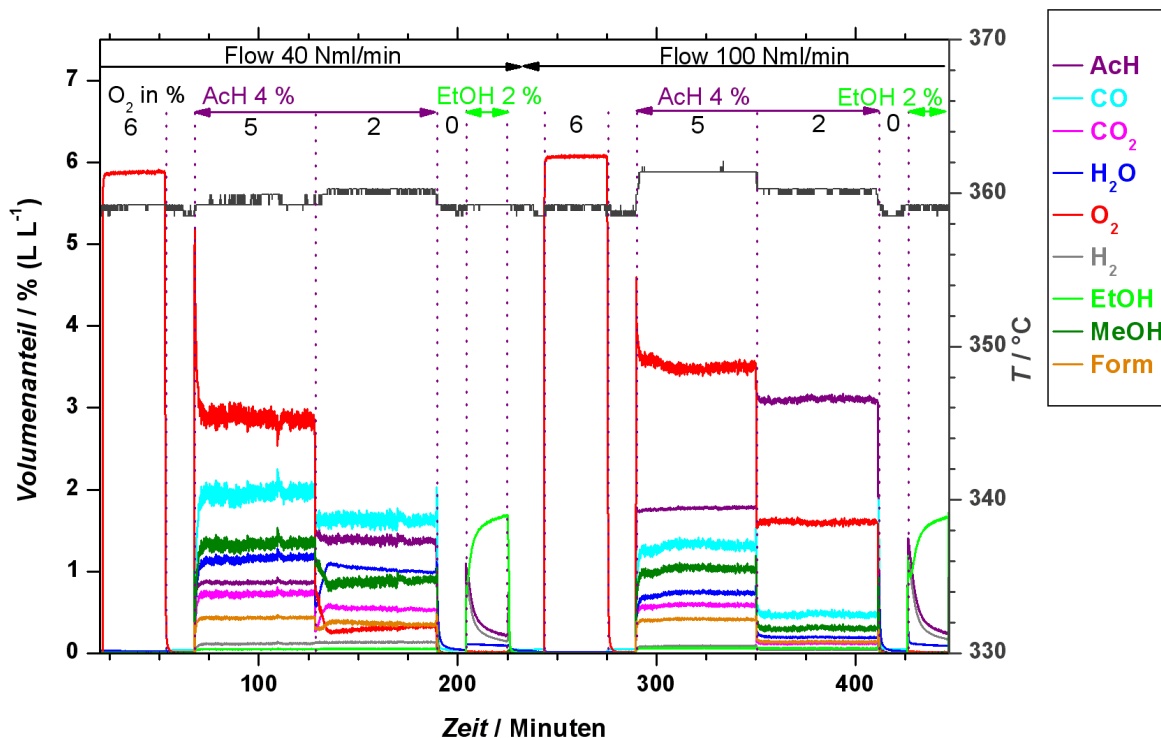


Abbildung 5.5-3: Konzentrationsprogrammierter Versuch von Acetaldehyd und Ethanol an Kupfer: Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff wird auf Reaktionsgas mit 5 % (L L⁻¹) Sauerstoff und 4 % (L L⁻¹) Acetaldehyd geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wird sprunghaft geändert. Nach der Reaktion erfolgt zunächst eine Reduktion mit 4 % (L L⁻¹) Acetaldehyd und dann mit 2 % (L L⁻¹) Ethanol. Einwaage: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 40 + 100 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360 °C.

In Abbildung 5.5-3 wurden Messungen mit 4 % (L L⁻¹) Acetaldehyd bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten durchgeführt. Die Sauerstoffsprünge erfolgten jeweils von 5 zu 2 % (L L⁻¹) O₂. Nach den Reaktionsphasen wurde jeweils 15 Minuten mit Inertgas gespült und dann 20 Minuten mit 2 % (L L⁻¹) Ethanol reduziert. Bei dieser Messung sollte überprüft werden, inwieweit sich die Umsätze und Produktausbeuten bei anderen Strömungsgeschwindigkeiten verändern. Vor allem bei 100 ml min⁻¹ (STP) Gesamtdurchfluss kann wieder festgestellt werden, dass die Menge an CO der Summe an Methanol und Formaldehyd entspricht. Bei 40 ml min⁻¹ (STP) trifft dies nicht mehr zu, da hier schon deutliche Mengen an CO₂ entstanden sind. Dafür kann hier beim Sprung von 5 zu 2 % (L L⁻¹) O₂ eine Aktivierung zu Gunsten der Totaloxidation beobachtet werden, die aber mit der Zeit langsam wieder zurück geht. Weiter geht erwartungsgemäß der Acetaldehyd-Volumenanteil mit höherer Strömungsgeschwindigkeit zurück. Nun kommen aber die interessanten Aspekte der Messung: Wird nach der Spülphase auf 2 % (L L⁻¹) Ethanol umgeschaltet, so ist sofort ein deutlicher Umsatz festzustellen, der dann aber wieder abklingt. Dieser Umsatz ist mit einer kleinen konstanten Menge an Wasser und einer

parallel zum Acetaldehyd verlaufenden Menge Wasserstoff (welche in etwa um die Menge an Wasser geringer ist) zu sehen. Das höchste gemessene Verhältnis von Wasserstoff zu Wasser betrug ca. 7 bei einem Verhältnis Wasserstoff zu Acetaldehyd von etwa 0,8. D.h. hier greift die Stöchiometrie einer reinen Partialoxidation für die Acetaldehydproduktion nicht mehr. Weiterhin steigt der Umsatz mit der höheren Strömungsgeschwindigkeit an.

Diskussion des Acetaldehyd-Abbaus:

Aus den gebildeten Produkten und deren Anteilen in der Gasphase kann gefolgert werden, dass der Acetaldehyd zunächst an der Kupferoberfläche unter Abspaltung von Kohlenmonoxid zu Methanol oxidiert wird. Das Methanol wird dann weiter an der Kupferoberfläche über eine Oxydehydrierung zu Formaldehyd und Wasser umgesetzt. Neben diesem Pfad besteht weiterhin die Möglichkeit zur Totaloxidation, die aber hier einen geringeren Umfang hat. Dieser Pfad wird möglicherweise durch eine Reduktion der Metalloberfläche und längere Verweilzeiten gefördert, wie Abbildung 5.5-3 bei 40 ml min^{-1} (STP) zeigt. Überraschend ist, dass keine Essigsäure als Oxidationsprodukt des Acetaldehyds am Kupfer festgestellt werden konnte. Versuche mit Essigsäure stehen noch aus.

Es wurde beobachtet, dass beim Umschalten auf 0 % Sauerstoff die Abreaktion des Acetaldehyds unmittelbar abbricht. Dies könnte zwei Ursachen haben:

Bei der ersten Möglichkeit kann der Acetaldehyd zur Oxidation keinen Sauerstoff aus dem Bulk mobilisieren. D. h. Acetaldehyd kann somit nur mit Gasphasensauerstoff oder adsorbiertem Oberflächensauerstoff reagieren.

Bei der zweiten Möglichkeit wäre der Katalysator vollständig reduziert und somit kein Sauerstoff verfügbar. Interessant ist hier die Messung in Abbildung 5.5-3. Folgt nach der Spülphase mit Inertgas nun 2 % (L L^{-1}) Ethanol, so kann ein deutlicher Ethanol-Umsatz festgestellt werden, verbunden mit einer nur minimalen Bildung von Wasser. Anscheinend sind nur noch Reste an Sauerstoff an der Oberfläche verfügbar. Ethanol kann über diese geringen Mengen noch an der Oberfläche dissoziativ adsorbieren und dann weiter zu Acetaldehyd und Wasserstoff disproportionieren. Nebenbei wird aber weiter Sauerstoff durch Wasserstoff, unter Bildung von Wasser, ausgebaut. Dadurch verringern sich aber immer weiter die Plätze für die dissoziative Adsorption von Ethanol, wodurch der Umsatz langsam abfällt. Somit ist Ethanol im Vergleich zum Acetaldehyd im System das bessere Reduktionsmittel. Weiter ist anscheinend für die Bildung von Acetaldehyd keine zur Oxidehydrierung stöchiometrische Menge an Gasphasen-Sauerstoff nötig, sondern nur eine anoxidierte Kupferoberfläche. Gestützt wird dies durch die Beobachtung, dass der Ethanol-Umsatz mit steigendem Volumenstrom ebenfalls steigt. Durch den höheren Volumenstrom kann mehr Ethanol an die Katalysatoroberfläche gelangen, während

der Sauerstoffausbau vermutlich durch den Transport des Sauerstoffs aus dem Katalysatorbulk an die Oberfläche bestimmt wird.

Durch die gleichzeitige Eindosierung von Acetaldehyd und Ethanol in Abbildung 5.5-2 wird die Abreaktion vom Acetaldehyd im Vergleich zur Abbildung 5.5-1 erheblich zurückgedrängt. Ethanol wird aber nur in geringem Maße umgesetzt. Dies bedeutet, dass Ethanol auf der Kupferoberfläche wesentlich besser adsorbiert als Acetaldehyd. Dadurch wird der Acetaldehyd von der Oberfläche verdrängt und kann nicht mehr weiterreagieren. Das Ethanol reagiert nach der Adsorption im Vergleich zu Acetaldehyd nur langsam weiter. Beides führt dazu, dass geringe Mengen an Ethanol ausreichen, um eine Weiterreaktion des Acetaldehyds zu verhindern. Dies könnte ein Grund dafür sein, dass die Selektivität bezüglich des Acetaldehyds bis zu hohen Umsätzen relativ hoch bleibt.

Aus diesen Informationen lässt sich ein Reaktionsnetz für die Abreaktion des Acetaldehyds konstruieren, das in Abbildung 5.5-4 dargestellt ist. Danach spaltet adsorbiertes Acetaldehyd CO ab und der Methylrest wird dann zu Methanol oxidiert. Das adsorbierte Methanol wird dann weiter zu Formaldehyd oxidiert. Weiterhin besteht die Möglichkeit der Totaloxidation aller Edukte und Zwischenprodukte. Über welche Oxidationszentren welche Reaktion abläuft, konnte nicht festgestellt werden. Die Abreaktion von Methanol und Formaldehyd als eingesetzte Edukte konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr überprüft werden.

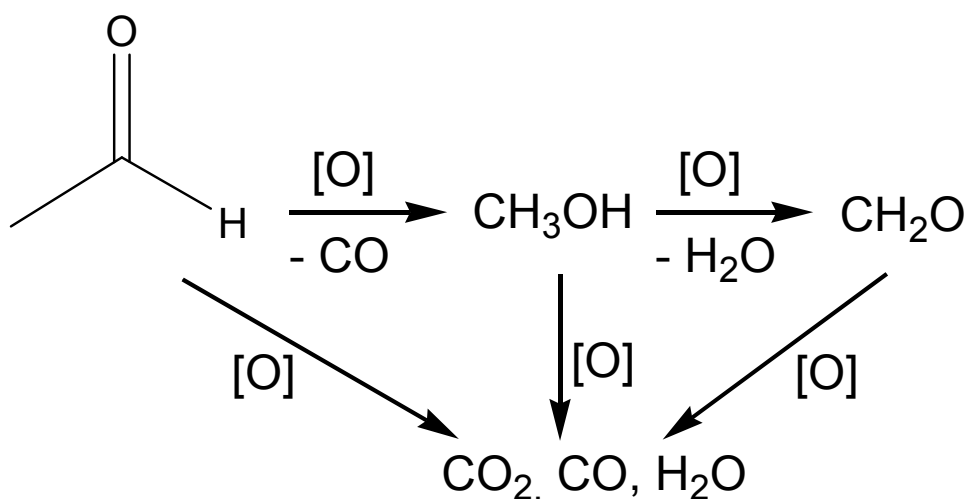


Abbildung 5.5-4: Schematische Darstellung für das Reaktionsnetz der Umsetzung von Acetaldehyd am Kupfer. $[\text{O}]$ stellt Sauerstoff am Katalysator dar.

5.6 Zusammenfassung der Ethanol- und Acetaldehyd-Messungen

In diesem Kapitel sollen die wesentlichen Erkenntnisse der Ethanol-Messungen zusammengefasst werden:

Aus den Experimenten kann ein Reaktionsnetz aufgebaut werden, das in Abbildung 5.6-1 dargestellt wird.

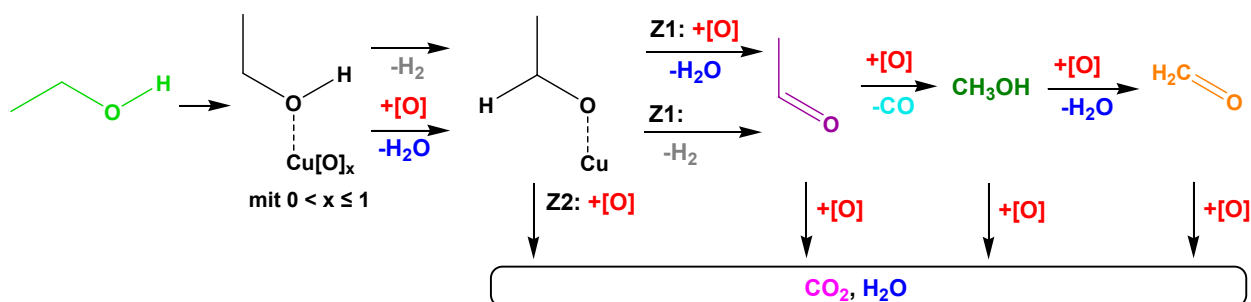
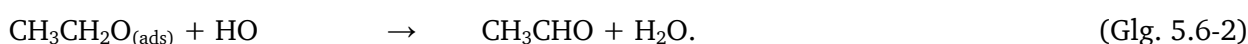
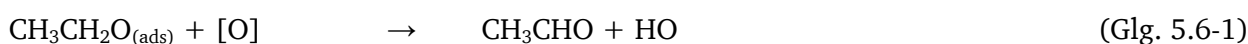


Abbildung 5.6-1: Postuliertes Reaktionsnetz von Ethanol und Sauerstoff an Kupfer. Der in eckigen Klammern angedeutete Sauerstoff stammt aus dem Katalysator und kann nicht genauer definiert werden.

Danach adsorbiert Ethanol an einer anoxidierten Kupferoberfläche unter Abgabe des Wasserstoffs der Alkoholgruppe zu einer Ethoxyspezies. Die Ethoxyspezies reagiert über zwei katalytische Zentren ab. An dem einen Zentrum (Z2) kann die Ethoxyspezies zu CO_2 und CO oxidiert werden, was mit Oszillationen verbunden sein kann. Die Partialoxidation erfolgt am anderen Zentrum (Z1). Sie verläuft bei Anwesenheit von ausreichenden Mengen an Sauerstoff unter Bildung von Acetaldehyd und Wasser:



Bei unterstöchiometrischem Sauerstoffangebot und vornehmlich bei höheren Temperaturen ist vermehrt Wasserstoff festzustellen. Zudem ist genau in diesem Bereich oft eine Reaktion nullter Ordnung in Bezug auf Sauerstoff zu finden. Dies spricht, wie bereits in der Literatur für die Partialoxidation von Methanol erwähnt (Kapitel 3.6), für einen Zerfall der Ethoxyspezies zu Acetaldehyd und Wasserstoff und der anschließenden Teiloxidation des Wasserstoffs je nach Sauerstoffangebot.



Der entstehende Acetaldehyd wird schon von kleineren Mengen Ethanol ($1,2\% \text{ (L}^{-1}\text{)}$) von der Katalysatoroberfläche verdrängt, woraus eine hohe Selektivität der Reaktion resultiert. Acetaldehyd reagiert unter Abspaltung von CO und einer weiteren Oxidation zu Methanol. Das Methanol wird weiter zu Formaldehyd oxidiert. Sämtliche Zwischenprodukte werden vermutlich auch totaloxidiert. Essigsäure konnte nur in wenigen Fällen detektiert werden und war nicht eindeutig in das Reaktionsnetz einzuordnen.

Da bei diesen Messungen keine Informationen über das Kupfer vorlagen, kann nur indirekt auf den Oxidationszustand des Kupfers geschlossen werden. Es wird vermutet, dass die Oszillationen beim Übergang vom reduzierten zum oxidierten Katalysator auftreten. Der Übergang erfolgt im Rahmen der untersuchten Bedingungen bei einem O_2 :Ethanol-Verhältnis von 1 - 2. Die Periodendauer wird sowohl von der Temperatur als auch von Sauerstoffpartialdruck beeinflusst. Mit steigender Temperatur und höheren Sauerstoffpartialdrücken werden die Periodenzeiten kürzer. Das breite Spektrum der beobachteten Periodenzeiten von Sekunden bis zu 45 Minuten legen unterschiedliche Mechanismen nahe. Die schnellen Oszillationen werden vermutlich durch Prozesse an der Katalysatoroberfläche getrieben, während die langen Periodendauer nur unter Beteiligung des Katalysatorbulks zu erklären sind.

Die Experimente haben gezeigt, dass die Katalyse der Partialoxidation von Ethanol zu Acetaldehyd an Kupfer von vielen Faktoren beeinflusst wird. Der wichtigste Faktor, neben der Gaszusammensetzung, scheint die Temperatur zu sein. Die höchste katalytische Performance wird in einem Temperaturbereich erhalten, in dem die thermodynamisch stabilen Kupferoxide einen Phasenwechsel durchlaufen. Die katalytische Aktivität scheint ein Maximum im Temperaturbereich um etwa $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu durchlaufen. Dafür spricht die geringe Temperaturabhängigkeit zwischen 410 und $440\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Das Kupfer besitzt in Relation zu eingesetzten Katalysatormasse und –oberfläche eine teils sehr hohe Aktivität, wodurch auf sehr kleinem Raum sehr viel Reaktionswärme frei wird. Dies macht die Reaktionen am Kupfer unter bestimmten Bedingungen sehr temperaturempfindlich, besonders was die Stabilität betrifft. Deshalb spielt bei zukünftigen Messungen eine verbesserte Temperaturführung eine wichtige Rolle.

Bei mehreren Messungen konnte beim Sauerstoff-Umsatz eine formale Reaktionsordnung nach einem Potenzansatz bestimmt werden, wobei aber der Einfluss von Ethanol vernachlässigt wurde. Eine Reaktion nullter Ordnung in Bezug auf Sauerstoff konnte vor allem bei $2\% \text{ (L}^{-1}\text{)}$ Ethanol und $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefunden werden. Hier ist der Sauerstoff-Überschuss so groß, dass der Sauerstoffvolumenanteil kaum eine Rolle spielt. Bei den $6\% \text{ (L}^{-1}\text{)}$ Ethanol-Messungen mit

einem Durchfluss von 80 ml min^{-1} (STP) konnte bei allen Temperaturen im zur oxidativen Dehydrierung unterstöchiometrischen Sauerstoffbereich ebenfalls eine Reaktion nullter Ordnung gefunden werden. Die Ursache wurde bereits diskutiert und ist auf eine mehrstufige Abreaktion des Ethanols zurückzuführen.

Reaktionen erster Ordnung in Bezug auf Sauerstoff wurden bei höheren Temperaturen bei 2 % (L L^{-1}) Ethanol gefunden. Hier ist bei den hohen Ethanol-Umsätzen zu wenig Ethanol vorhanden, um den Acetaldehyd von der Oberfläche zu verdrängen. In Folge dessen wird der Acetaldehyd mit steigendem Sauerstoffgehalt vermehrt zu CO_2 oxidiert.

Reaktionen zweiter Ordnung in Bezug auf Sauerstoff wurden bei 360°C , 6 % (L L^{-1}) Ethanol und Durchflüssen von unter 80 ml min^{-1} (STP) im zur Partialoxidation überstöchiometrischen Bereich gefunden.

6 Simulation

Die in den vorherigen Kapiteln behandelten Versuchsergebnisse offenbaren für die Kupfer/Sauerstoff/Reduktionsmittel-Katalysesysteme eine hohe Komplexität. Es können verschiedene Modelle aufgestellt werden, die die experimentellen Ergebnisse beschreiben. Eine analytische Lösung ist bei solch komplexen Systemen in der Regel nicht möglich, sodass numerische Verfahren zur Anwendung kommen. Presto-Kintetics von CiT ist ein kommerzielles, konfektioniertes Simulationswerkzeug mit dem die unterschiedlichen Modelle simuliert und überprüft werden können. In dieser Arbeit wurden mit Wasserstoff, Ethanol und Acetaldehyd mehrere Reduktionsmittel eingesetzt, die über die Anzahl an Produkten und ihr Reaktionsverhalten die Komplexität des Katalysesystems bestimmen. Die geringste Komplexität weist das Wasserstoff/Sauerstoff/Kupfer-System auf und dient deshalb als Basis für die Simulationen. Im Folgenden werden die Hauptmerkmale des Systems aufgeführt, die eine erfolgreiche Simulation enthalten soll:

- Auftreten einer Hysterese
- Lineare Abhängigkeit der Wasserbildungsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei understöchiometrischen Sauerstoffpartialdrücken
- Ein Produktmaximum im Bereich um den stöchiometrischen Punkt
- Eine autokatalytische Reduktion
- Eine sehr geringe Sauerstoffabhängigkeit der Wasserbildungsgeschwindigkeit bei hohen Sauerstoffpartialdrücken, d.h. nach dem Schließen der Hysterese

Als experimentelle Grundlage wurde die Messung in Abbildung 6-1 verwendet:

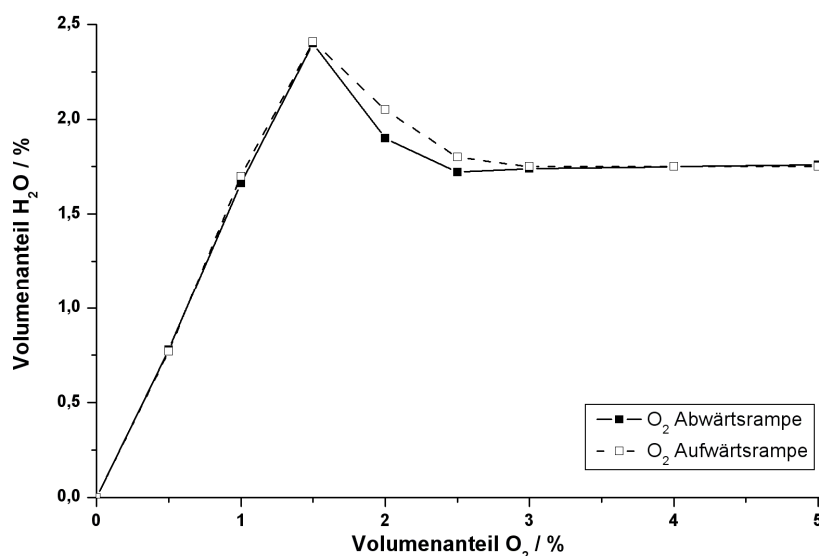


Abbildung 6-1: Experimentelle Grundlage für die Simulation: Reaktion von 4 % (L L⁻¹) Wasserstoff bei 360 °C mit 6,7 mg Kupfer-Katalysator (3x25 mm Kupferfolie mit 0,01 mm Dicke) und einem Gasdurchfluss von 80 ml min⁻¹ (STP).

Das erste Katalyse-System bestand aus folgenden Reaktionsschritten mit den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten:

Oxidation



Reduktion



Disproportionierung



Das temperaturabhängige Gleichgewicht der Disproportionierung wurde wegen Solverproblemen mit einer Hilfskonstruktion beschrieben (siehe Kapitel 6.1), sodass hier nur der Parameter k_{Dis} benötigt wurde.

Weitere Bedingungen, die berücksichtigt werden sollten:

- Enthalpiebilanz mit Reaktionsenthalpie, Wärmeaustausch über die Reaktorwand und Wärmeaustrag über Konvektion.
- Temperaturabhängige Disproportionierung (als Gleichgewicht), um den Phasenwechsel bei etwa 370 °C zu simulieren.
- Es wird angenommen, dass die aktive Katalysatormasse nur etwa 10-20 % der Gesamtmasse entspricht. Der Rest ist Bulk-Kupfer, das zur Vereinfachung nicht berücksichtigt wurde.
- Die Sauerstoffvolumenanteile am Reaktoreingang sind instationär, d. h. sie werden entweder stufenweise oder in Form einer Rampe verändert.
- Nur die Gase besitzen eine Konvektion, die Festkörperspezies sitzen fest im Reaktor und dürfen ihn nicht verlassen.

6.1 Implementierung des Katalyse-Systems in Presto

Zunächst wurde dieses System (Glg. 6-1 bis 6-6) mit den oben genannten Funktionen und Randbedingungen in Presto implementiert. Die Simulation soll die eingesetzten Komponenten über ein PDE-System sowohl zeitlich als auch örtlich auflösen. Für die Berechnung müssen die Stoffbilanz (siehe Glg. 6.1-1) und Enthalpiebilanz (siehe Glg. 6.1-2) aufgestellt werden:

$$\underbrace{\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t}}_{\text{Akkumulation}} = - \underbrace{\frac{\partial(w \cdot c_i)}{\partial x}}_{\text{Konvektionsterm}} + \underbrace{D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}}_{\text{Dispersionsterm}} + \underbrace{\sum_j v_{ij} r_{vj}}_{\text{Reaktionsterm}} \quad (\text{Glg. 6.1-1})$$

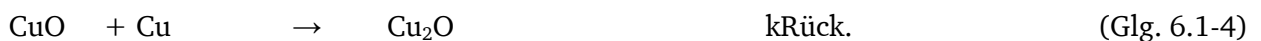
Die Reaktortemperatur wird über eine Enthalpiebilanz (Glg. 6.1-2) ermittelt. Der Leitfähigkeitsterm wurde vernachlässigt, um die Komplexität zu verringern und somit die Rechenzeit zu verkürzen:

$$\underbrace{\frac{\partial T(x,t)}{\partial t}}_{\text{Akkumulation}} = - \underbrace{w \frac{\partial T}{\partial x}}_{\text{Konvektionsterm}} + \underbrace{\frac{\lambda}{c_p \rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}}_{\text{Leitfähigkeitsterm}} + \underbrace{\sum \left(\frac{-\Delta H_R}{c_p \rho} \right) r_v}_{\text{Reaktionsterm}} \pm \underbrace{\left(\frac{a A_w}{V_R c_p \rho} \right) (T_w - T)}_{\text{Austauschterm}} \quad (\text{Glg. 6.1-2})$$

Die Reaktionskomponenten und die Reaktortemperatur liegen im PDE-System in Form von Ortsprofilen über den Reaktor vor. Die genaue Beschreibung der Implementierung mit den Einstellungen und Quellcodes befinden sich in Kapitel 8.7.

Disproportionierung

Über den Disproportionierungsschritt soll der temperaturabhängige Phasenwechsel zwischen CuO und Cu₂O implementiert werden. Die Disproportionierung ist als Gleichgewichtsreaktion angelegt.



Der Phasenwechsel soll bei 370 °C und einer Übergangszone von ca. ±20 °C erfolgen.

Eine Implementierung der Temperaturabhängigkeit über den Arrhenius-Term scheitert an der kleinen Übergangszone und den sich daraus resultierenden extremen Arrhenius-Parametern. Es ergeben sich schon für Temperaturen von knapp über 370 °C so hohe k-Werte, dass eine Berechnung praktisch unmöglich wird. Um diesem Problem zu begegnen, muss eine Hilfskonstruktion eingeführt werden. Es gilt auf der einen Seite die Größe der k-Werte von Hin- und Rückreaktion zu begrenzen und auf der anderen Seite eine stetige Verschiebung des Gleichgewichts im gewünschten Temperaturfenster zu ermöglichen. Der hier gewählte Ansatz

besteht darin, die Summe der beiden k-Werte (Hin- und Rückreaktion) als konstant zu definieren (siehe Glg. 6.1-5). $kDis$ stellt somit sowohl für die Hin- als auch für die Rückreaktion den höchsten k-Wert dar und gewährleistet die Berechenbarkeit des Systems. Wird nun $kHin$ verändert, so verändert sich in gleichem Maße auch $kRück$ und das Gleichgewicht wird verschoben:

$$kDis = kHin + kRück \quad (\text{Glg. 6.1-5})$$

Der „weiche“ Übergang wird über eine Boltzmann-Funktion (Glg. 6.1-6) realisiert. Die Breite des Übergangs wird durch den Parameter p bestimmt.

$$kHin = \frac{kDis}{1 + \exp\left(\frac{T - 370\text{ °C}}{p}\right)} \quad (\text{Glg. 6.1-6})$$

mit	$kDis$	maximale Größe der Geschwindigkeitskonstanten $kHin$
	T	Reaktortemperatur / °C
	p	Parameter für die Breite des Übergangs / °C.

Sauerstoffsprung

Solver haben generell Probleme mit Singularitäten. Deshalb sollte bei Sauerstoffsprüngen die Sauerstoffkonzentration nicht schlagartig geändert werden. Stattdessen sollte über eine Funktion ein „weicher“ Übergang zwischen den beiden Konzentrationen realisiert werden. Einen solchen Kurvenverlauf besitzt beispielsweise die verwendete Boltzmann-Funktion:

$$y = \frac{(a_1 - a_2)}{1 + \exp\left(\frac{t - pos}{p}\right)} + a_2 \quad (\text{Glg. 6.1-7})$$

Mit	a_1, a_2	Sauerstoff-Konzentration vor bzw. nach dem Sprung / mol m ⁻³
	t	laufende Zeit
	pos	Zeitpunkt des Sprunges / s
	p	Parameter für die Breite der Sprungfunktion / s.

Der Parameter p wurde so gewählt, dass eine reibungslose Berechnung durch Presto möglich war und trotzdem der Charakter eines Konzentrationssprunges bewahrt blieb.

Die Umsetzung in Presto erfolgt in der Bibliothek über die Datei „SprungO2.fun“. Sie wurde während der Versuche je nach Anzahl und Stärke der Sprünge jeweils angepasst. Ein Beispiel der typischen Programmierung ist im Anhang (Kapitel 8.7) zu finden.

Im Ergebnis sieht ein Sauerstoffsprung wie in Abbildung 6-2 gezeigt aus.

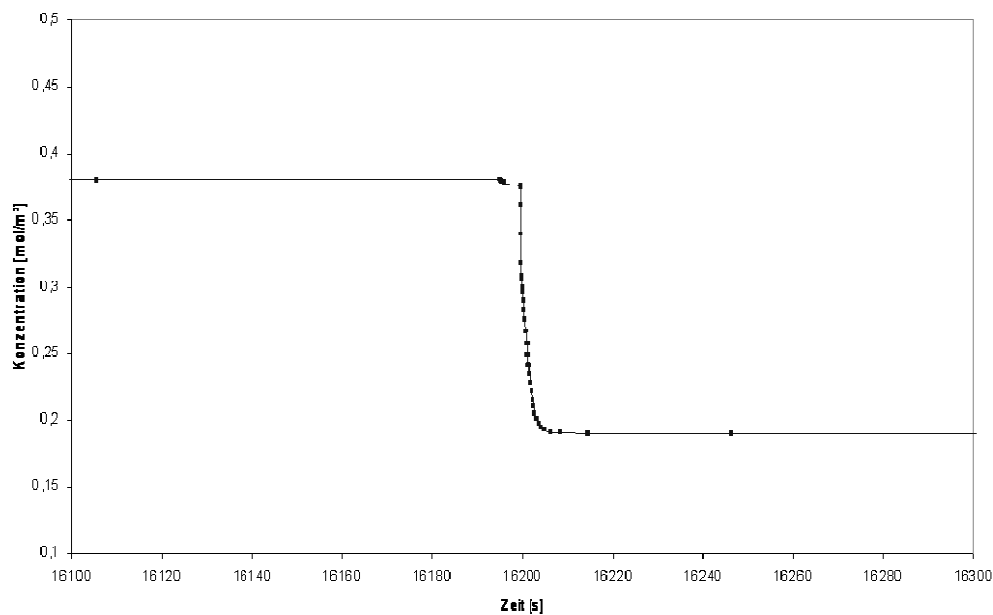


Abbildung 6-2: Ausschnitt der Sauerstoff-Sprungfunktion.

Probleme und Lösungsschritte

Die hohe Dynamik des Katalyse-Systems bereitet besonders bei der Reduktion und Oxidation des Kupfers erhebliche Probleme für den Solver. Dabei schieben sich steile Konzentrationsfronten in relativ kurzer Zeit durch den Reaktor. Bei solchen steilen Fronten kann es vorkommen, dass die Konzentrationen nicht weich auf null gehen, sondern steil auf null treffen. Dies hat zu Folge, dass dort bei der Ableitung eine Unstetigkeit auftritt, womit der Solver ebenfalls ein Rechenproblem hat.

Ein weiteres Problem liegt darin, dass bei fehlender Festkörperdiffusion (im Profil) sich durch die hohe Dynamik Rauigkeiten aufsummieren können. Deshalb musste die Festkörperdiffusion eingeführt werden, da diese es ermöglicht, Rauigkeiten im Profil zu glätten. Weiter sorgt diese Diffusion für einen weicheren Übergang von steilen Konzentrationsfronten zu null.

Die automatische Stützstellenanpassung variiert die Anzahl der Stützstellen je nach Bedarf. Dieser Bedarf wird durch das Konzentrationsprofil bestimmt, d. h. dort wo sich die Konzentrationen stark ändern, wird die Stützstellendichte erhöht. Durch die steilen Konzentrationsfronten, bedingt durch die hohe Dynamik, und weiter durch raue Stellen steigt die Anzahl der Stützstellen massiv an. Dies führt zu einer massiven Erhöhung des benötigten Arbeitsspeichers und der Rechenzeit, sodass so der Computer schnell überfordert ist. Deshalb musste die Anzahl der Stützstellen begrenzt werden. Dies geschieht durch Anlegen eines festen Gitters, welches aber so dicht sein muss, dass die Genauigkeit hoch genug ist. Ist dies nicht der Fall, können die Massenbilanzen nicht korrekt berechnet werden.

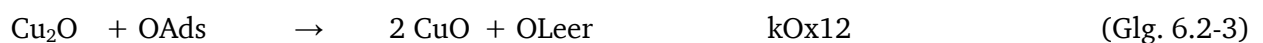
6.2 Vorstellung und Diskussion der Simulationsergebnisse

Ausgehend vom ersten Modellsystem (Glg. 6-1 bis Glg. 6-6) wurden erste Simulationen durchgeführt. Über eine Parameterschätzung mit einer geringen Anzahl an Stützstellen konnte eine erste Anpassung an die Messwerte in Abbildung 6-1 durchgeführt werden. Hierbei zeigte sich aber, dass bei diesem Modell keine Hysteresen zu finden waren. In Anlehnung an Abbildung 6-1 ist ein wesentliches Merkmal die geringe Abhängigkeit der Wasserbildung vom Sauerstoffvolumenanteil über 2,5 % (LL⁻¹) O₂. Diese ersten Ergebnisse zeigten aber, dass mit dem oben aufgeführten Reaktionssystem eine zu hohe Abhängigkeit vom Sauerstoffvolumenanteil existiert. Deshalb wurde das Reaktionssystem angepasst und eine Art Sauerstoff-Zwischenspeicher in Form einer Adsorptionsspezies für Sauerstoff eingeführt. Die Adsorption ist reversibel und wird über eine Gleichgewichtskonstante beeinflusst (Glg. 6.2-1).

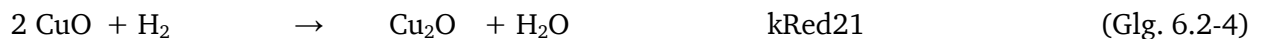
Adsorption von Sauerstoff am Kupfer



Oxidation



Reduktion



Disproportionierung



Die Disproportionierung wurde genauer in Kapitel 6.1 erläutert.

Dieses neue System wurde wieder über eine ungenaue Parameterschätzung mit wenig Stützstellen an die Messwerte von Abbildung 6-1 angepasst. Der gewünschte Effekt der geringeren Abhängigkeit vom Sauerstoffvolumenanteil über 2,5 % (LL⁻¹) O₂ konnte beobachtet werden. In Tabelle 6-1 sind die Parameter und Koeffizienten einer Schätzung, die nur um den Faktor 1,2 über den Messwerten liegt, aufgelistet.

Tabelle 6-1: Auflistung der Simulationswerte.

Geschwindigkeitskonstanten	Werte	Spezies	Konzentrationen / mol m ⁻³ Abwärts / Aufwärts	
kOads	25,02	OAds	11,38	0
K _{GGW}	10	OLEer	0	11,38
kOx01	3151	Cu	0	300
kOx12	0,4014	Cu ₂ O	0	0
kRed21	8,76E-5	CuO	300	0
kRed10	32,47			
kRed20	3,46E-2			
kDis	9,28E-6			

Weitere Koeffizienten	Werte	Numerische Optionen	Werte
Konvektion	0,246 m s ⁻¹	Schrittweite	15
Diffusion Gas	2,0E-5 m ² s ⁻¹	Genauigkeit	1,0E-3
Diffusion Festkörper	4,0E-8 m ² s ⁻¹	Skalierung	5,0E-3
Eingangstemperatur	360 °C	Gitter Festkörper	25 Stützstellen
Reaktorwandtemp.	360 °C	Ord. Festkörper	4
Reaktorlänge	0,005 m	Gitter Gas	10 Stützstellen
Reaktorvolumen	6,28E-8 m ³	Ordnung Gas	4

In Abbildung 6-3 ist das Wasserprofil am Reaktorausgang als Ergebnis der Simulationen zu sehen.

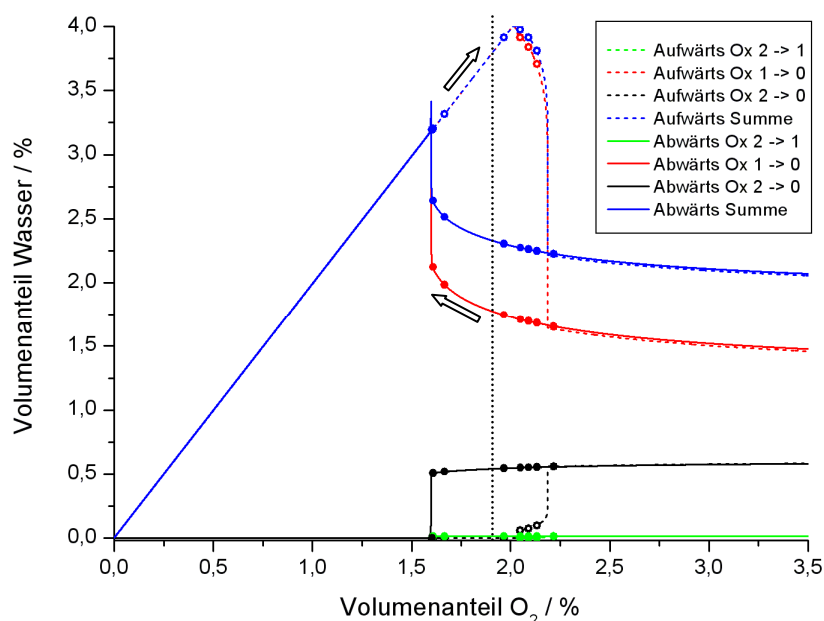


Abbildung 6-3: Wasserprofil am Reaktorausgang der Simulation unter Einsatz der Werte aus Tabelle 6-3. Über verschiedenfarbigen Linien ist der Anteil der einzelnen Reaktionsschritte an der Gesamtwassermenge aufgezeigt (z. B. für $2 \text{ CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (grün), in der Legende bedeutet Ox 2 \rightarrow 1 den Übergang von Kupfer(II)oxid zu Kupfer(I)oxid). Zwischen 1,6 und ca. 2,22 % (L L⁻¹) O₂ ist eine Hysterese zu finden.

Während der Simulation wurde der Wasserstoff auf konstant 4 % (L L⁻¹) gehalten, während die Sauerstoffkonzentration zwischen 0 und 5 % (L L⁻¹) in Form von Rampen erniedrigt und erhöht wurde. Die Konzentrationsänderungen beliefen sich auf 0,075 % (L L⁻¹) pro Stunde bzw. 66,6

Stunden pro Rampe (Zur Überprüfung wurden zusätzlich Rampen mit bis zu 166 Stunden durchgeführt).

Ergebnisse und Diskussion der Simulation in Abbildung 6-3 und Tabelle 6-1

Im Bereich von 0 bis 1,6 % (L L^{-1}) O_2 ist der Katalysator stabil und zeigt die geforderte lineare Abhängigkeit vom Sauerstoffvolumenanteil. Zwischen 1,6 und ca. 2,22 % (L L^{-1}) O_2 ist ein bistabiler Bereich zu finden. Über 2,22 % (L L^{-1}) O_2 ist der Katalysator wieder stabil und nur noch wenig vom Sauerstoffvolumenanteil abhängig. Der Katalysator geht stetig in den bistabilen Bereich hinein, durchschreitet diesen und ändert dann abrupt seinen Zustand. Über verschiedenfarbige Linien ist der Anteil der einzelnen Reaktionsschritte an der Gesamtwassermenge aufgezeigt. Im linearen Bereich der Wasserbildung stammt das Wasser nur aus der Reduktion von Cu_2O . Nach dem Aktivitätssprung zu höheren Sauerstoffvolumenanteilen hin kommt ein deutlicher Anteil aus der Reduktion von CuO zu Cu hinzu. Die Reduktion von CuO zu Cu_2O ist vernachlässigbar.

Um die Stabilität zu untersuchen, wurde an mehreren Punkten die Rampe gestoppt und die O_2 -Konzentration mind. 2 Tage (simulierte Zeit) konstant gehalten (Kreise im Diagramm). An diesen Punkten wurden Reaktorprofile aufgenommen, die in den Abbildungen 6-4 und 6-5 zu sehen sind. Auf der linken Seite sind die Profile der O_2 -Abwärtsrampe und rechts die Profile der O_2 -Aufwärtsrampe dargestellt.

Betrachtet man die Profile, so sind nur bei den beiden äußersten Profilen (1,6 und 2,22 % (L L^{-1}) O_2) keine Unterschiede zu finden, d. h. sie befinden sich in einem stabilen Bereich. Dazwischen befindet sich der Katalysator in einem bistabilen Bereich, der auf eine unterschiedliche Zusammensetzung der Kupferspezies basiert.

Ein wesentliches Merkmal der Abwärtsrampe ist das Reduktionsverhalten. Wird von hohen Sauerstoffwerten kommend ein O_2 -Schwellenwert (zwischen 1,60 und 1,61 % (L L^{-1}) O_2) überschritten, so reduziert sich der Katalysator nahezu vollständig von CuO zu Cu . Cu_2O kann in nennenswerten Mengen nur als temporäres Zwischenprodukt gefunden werden. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen aus der Literatur überein (siehe Kapitel 3.3).

Bei der Aufwärtsrampe verändert sich der Profilverlauf bis kurz vor 2 % (L L^{-1}) O_2 (stöchiometrisches Verhältnis) nur sehr wenig. Kurz vor 2 % (L L^{-1}) O_2 fängt das Cu_2O an zu einem Maximum anzuwachsen. Das Maximum schiebt sich mit zunehmendem Sauerstoffgehalt von hinten nach vorne durch den Reaktor. Im Gegensatz zur Abwärtsrampe ist das Cu_2O -Profil zeitlich stabil. D. h. die Oxidation des Katalysators erfolgt stufenweise von Cu über Cu_2O zu CuO . Auch dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen aus der Literatur (Kapitel 3.2) überein.

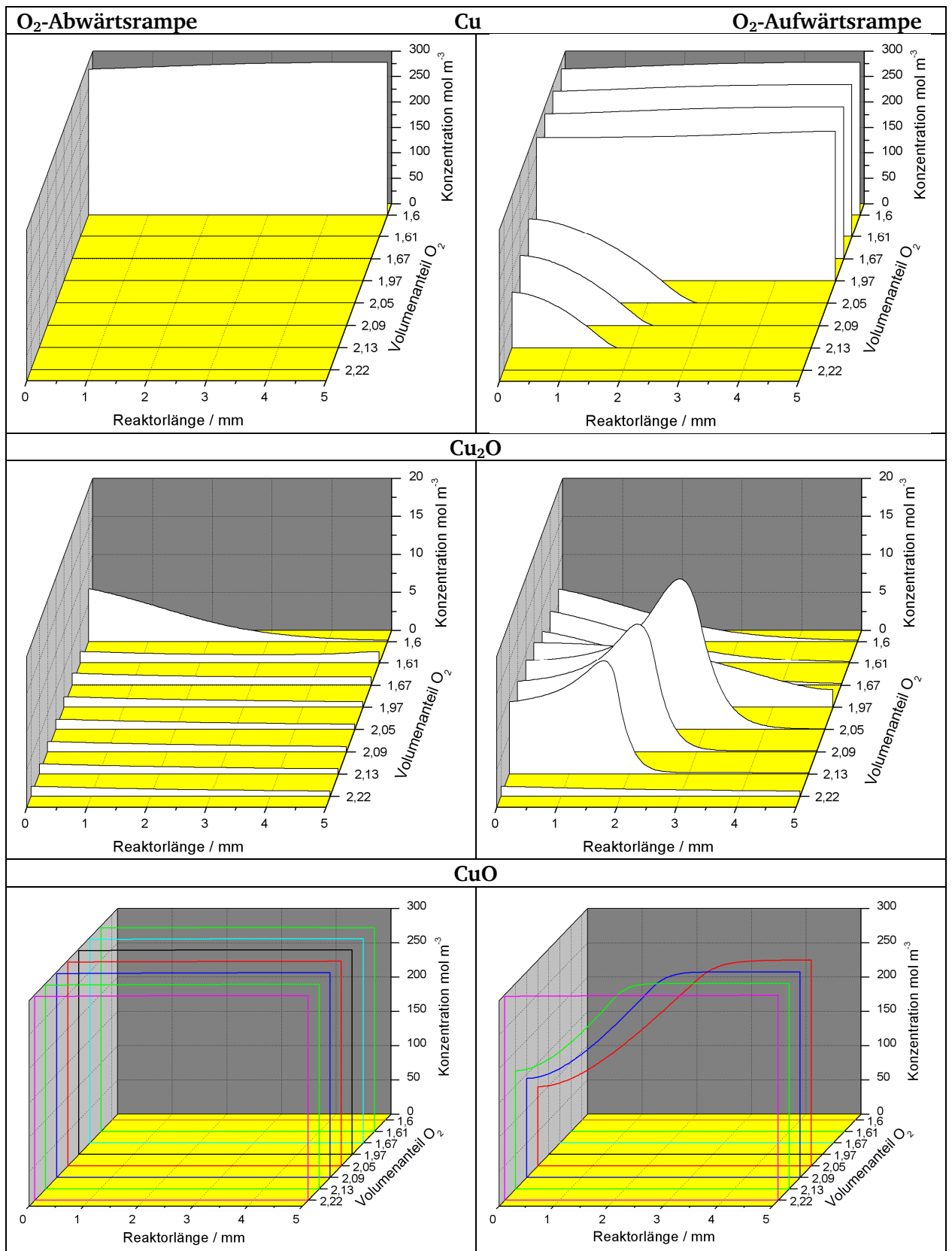


Abbildung 6-4: O₂-konzentrationsabhängige Reaktorprofile der Kupferspezies aus der Simulation in Abbildung 6-3.

In Abbildung 6-5 sind die Reaktorprofile von Sauerstoff und Wasserstoff in Abhängigkeit vom Sauerstoffvolumenanteil dargestellt. Zur besseren Übersicht wurde die Achse des Sauerstoffvolumenanteils zur Abbildung 6-4 umgekehrt.

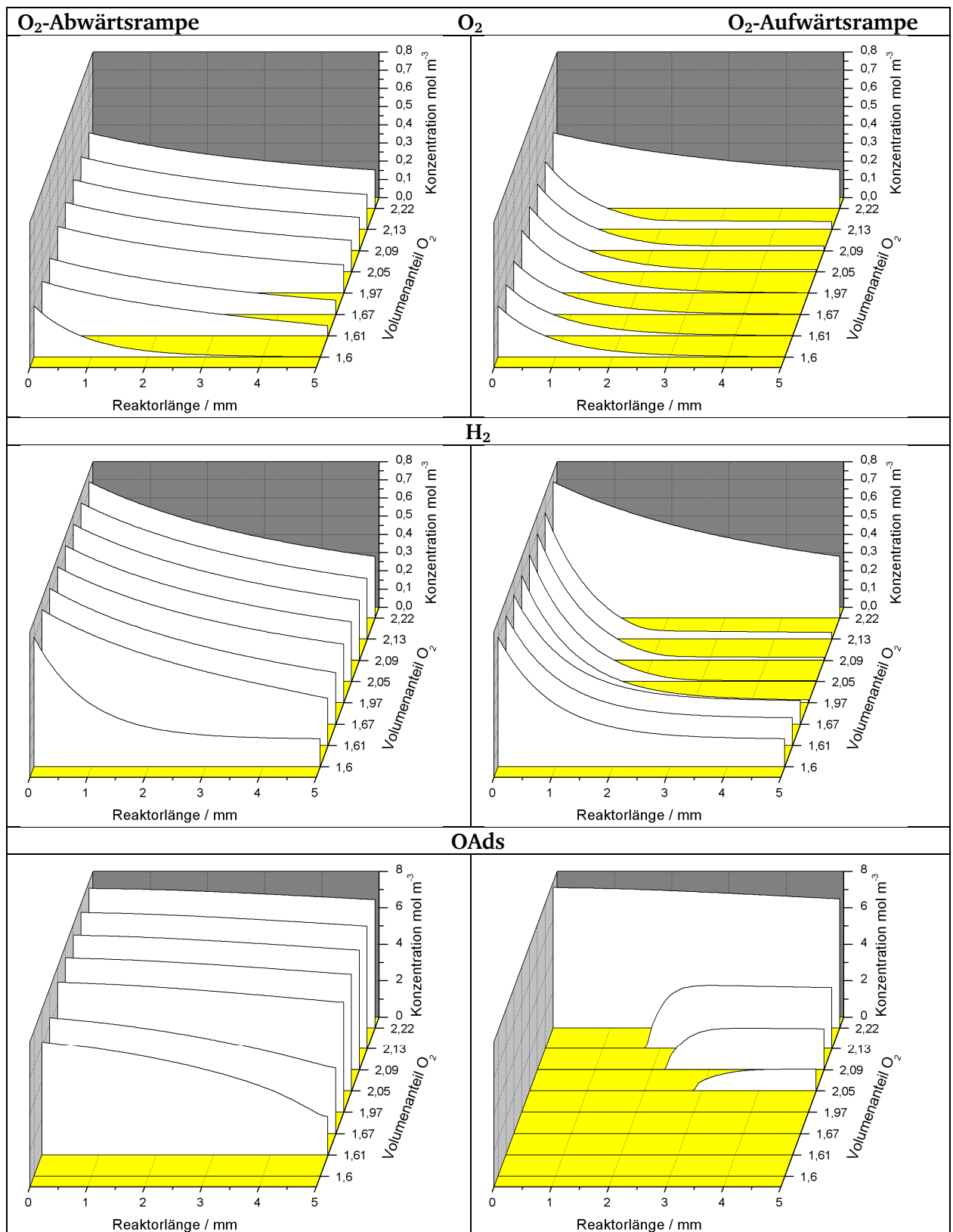


Abbildung 6-5: O_2 -konzentrationsabhängige Reaktorprofile von Sauerstoff und Wasserstoff aus der Simulation in Abbildung 6-3.

In der Abwärtsrampe fällt auf, dass der Gasphasen-Sauerstoff über 1,6 % (L L^{-1}) nicht vollständig verbraucht wird. Die Reduktion fängt langsam vom Reaktorende aus an. Dies ist an einer leichten Zunahme von Cu_2O am Reaktorende unter 2 % (L L^{-1}) O_2 und einer leichten Aktivitätssteigerung zu erkennen. Bis zu einem Sauerstoffvolumenanteil von 1,61 % (L L^{-1}) O_2 hinunter sind die Änderungen aber noch so gering, dass das System sich noch stabilisieren kann. Die Zusammensetzung der Kupferspezies basiert auf einem Gleichgewicht der Reaktionen. Unter 1,61 % (L L^{-1}) O_2 wird ein Schwellenwert unterschritten, bei dem sich das System nicht mehr stabilisieren kann. Betrachtet man sich die Profile genauer, so kann man feststellen, dass dieser Schwellenwert mit dem Profil der Sauerstoffadsorptionsspezies OAds verbunden ist. Die sprunghafte Reduktion wird dann ausgelöst, wenn OAds am Reaktorende auf null sinkt. Dadurch wird die Reoxidation des aktiven Cu_2O zum weniger aktiven CuO behindert. Infolge dessen kommt eine Selbstbeschleunigung in Gang, die zu einer weitgehenden Reduktion des Katalysators am Ende des Reaktors führt. In Folge der Diffusion wird Sauerstoff aus vorgelagerten Zonen in den hochaktiven reduzierten Bereich transportiert, wodurch auch die vorgelagerten Zonen reduziert werden. So schiebt sich die Reduktion von hinten nach vorne durch den ganzen Reaktor.

In der Aufwärtsrampe wird im linearen Bereich der Wasserbildung der Sauerstoff durch die hohe Aktivität des Cu_2O vollständig verbraucht. Die Katalysatorprofile verändern sich nur wenig. Ab dem stöchiometrischen Punkt von 2 % (L L^{-1}) O_2 wird der Wasserstoff vollständig verbraucht und mit steigendem Sauerstoffvolumenanteil bleibt Sauerstoff übrig, der das Kupfer oxidiert. Mit zunehmendem Sauerstoffvolumenanteil nimmt der Anteil von weniger aktivem CuO vom Reaktorende her zu und der Umsatz nimmt ab.

Die entscheidende Frage ist hier: Warum oxidiert der Kat nicht in einem Zug durch, wie der Katalysator in der Abwärtsrampe durchreduziert?

Hierbei muss der Gasdiffusion (bzw. Dispersion) ein wichtiger Einfluss zugeschrieben werden. Die wesentlichen Änderungen der Katalysatorzusammensetzung erfolgen vom Reaktorende her, d. h. es muss eine Möglichkeit geben, entgegen der Fließrichtung nach vorne wirken zu können. Dies ist nur durch die Gasdiffusion möglich, wie es in Abbildung 6-6 schematisch gezeigt wird.

Es werden zwei Aktivitätszonen (aktiv/inaktiv) in unterschiedlicher Reihenfolge mit und ohne Diffusion dargestellt. Die inaktive Zone zeigt bei hohen Eduktkonzentrationen eine geringe Aktivität. Im aufsteigenden Ast ist die inaktive Zone hinten, sodass sich die Diffusion nicht auf den Konzentrationsverlauf auswirkt. Die Diffusion würde nur Edukte in die inaktive Zone transportieren, welche dann nicht weiter umgesetzt werden. Weiter ist der Konzentrationsgradient beim Übergang zwischen den Zonen sehr gering. Der Konzentrationsverlauf ist zeitlich konstant. Im absteigenden Ast ist die inaktive Zone vorne.

Ohne die Diffusion ist der Konzentrationsverlauf zeitlich konstant. Der große Konzentrationsgradient beim Übergang zwischen den Zonen kommt nicht zum Tragen. Dieser hat aber einen großen Einfluss, wenn die Diffusion berücksichtigt wird. Über die Diffusion mit dem großen Konzentrationsgradienten werden die Edukte vom inaktiven Bereich in die aktive Zone transportiert und dort umgesetzt. Durch die Abnahme der Edukte im Übergangsbereich der Zonen wird die aktive Zone nach vorne erweitert. D.h. der Konzentrationsverlauf ist nicht zeitlich stabil und die aktive Zone erweitert sich kontinuierlich in Richtung Reaktoreingang.

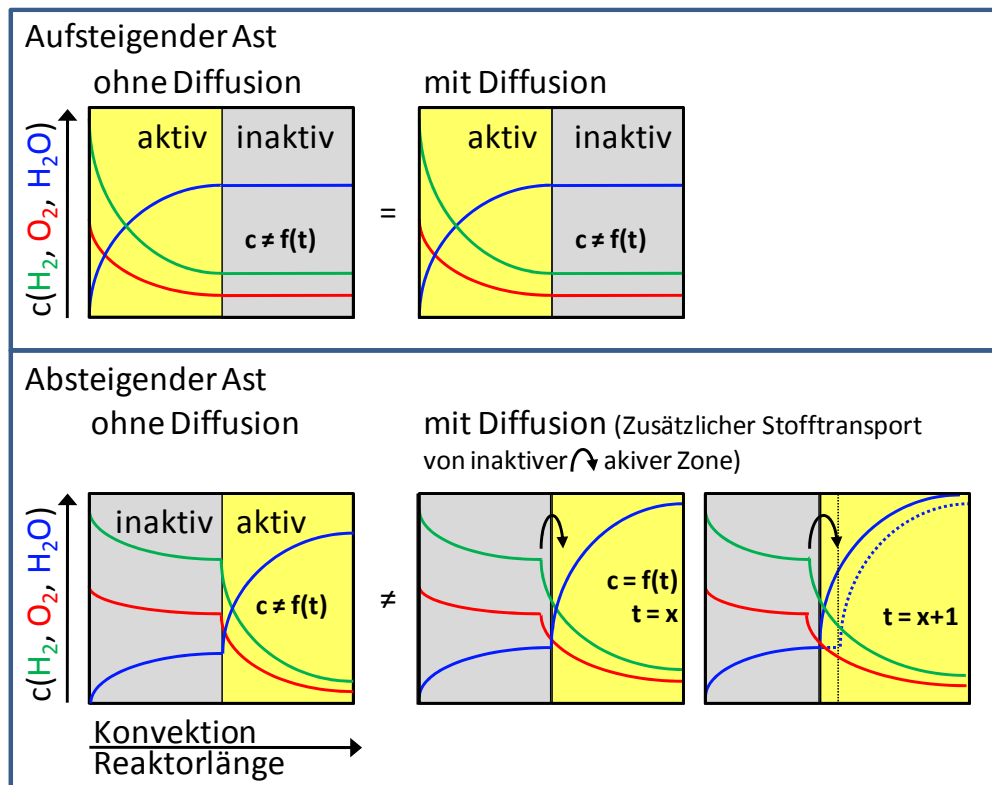


Abbildung 6-6: Schematische Darstellung zur Erklärung des unterschiedlichen Oxidations- bzw. Reduktionsverhalten im auf- bzw. absteigenden Sauerstoffast in Abhängigkeit vom Diffusionseinfluss. Die Beschreibung hierzu ist im Text zu finden. Dies ist nur eine qualitative theoretische Betrachtung. Berechnungen ohne Diffusion sind praktisch kaum möglich, da der Solver damit bei der numerischen Lösung Schwierigkeiten hat.

Im Folgenden wird das Schema in Abbildung 6-6 am konkreten Beispiel in Abbildung 6.7a+b diskutiert. Bei der Reduktion im absteigenden Sauerstoffast wird durch die Diffusion Sauerstoff aus der wenig aktiven vorderen Zone (viel O₂) in die aktive hintere Zone (wenig O₂) transportiert. Dadurch wird die Gasphase in der wenig aktiven Zone reduzierender und es wird ein wenig mehr hoch aktives Cu₂O gebildet, welches viel Sauerstoff umsetzen kann. Es wirkt so wie ein großer Hebel, der den Einfluss der Diffusion potenziert.

Bei der Oxidation im aussteigenden Sauerstoffast deaktiviert der Katalysator vom Reaktorende her mit steigendem Sauerstoffvolumenanteil. Da die Gaskonzentrationen zum Reaktor Anfang hin höher sind, erfolgt die Gasdiffusion vom vorderen aktiven in den wenig aktiveren Bereich. Dort führt der Sauerstoff zu einer weiteren Aufoxidierung und somit zu einer Deaktivierung. Infolge dessen wird der Konzentrationsgradient immer kleiner und damit auch der Einfluss der

Diffusion. Somit wird der zeitliche Verlauf der Gasphasenkonzentrationen allein durch den zeitlichen Verlauf der Eingangskonzentrationen von Wasserstoff und Sauerstoff beeinflusst.

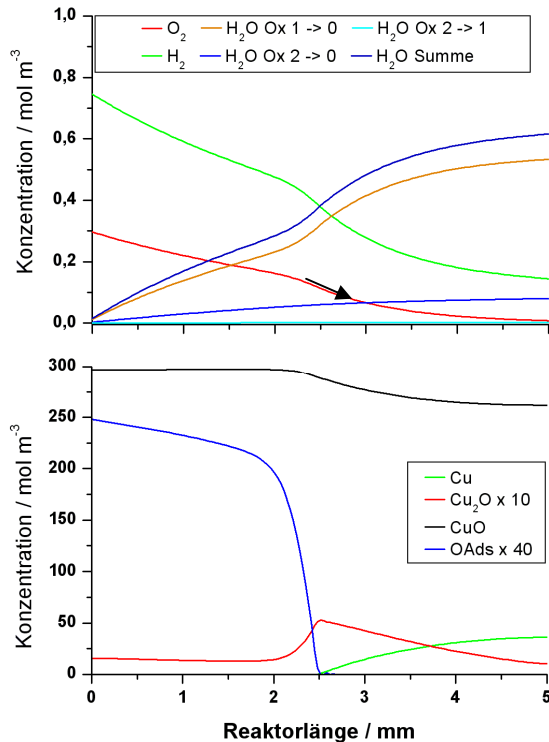


Abbildung 6-7a: Konzentrationsprofil in der Abwärtsrampe während der Reduktion ($1,6 \text{ } (\text{L}^1) \text{O}_2$). Über den Konzentrationsgradienten bei der Diffusion wird Sauerstoff in den aktiven Bereich am Reaktorende transportiert (Pfeil) und somit eine nach vorne wandernde Reduktion induziert.

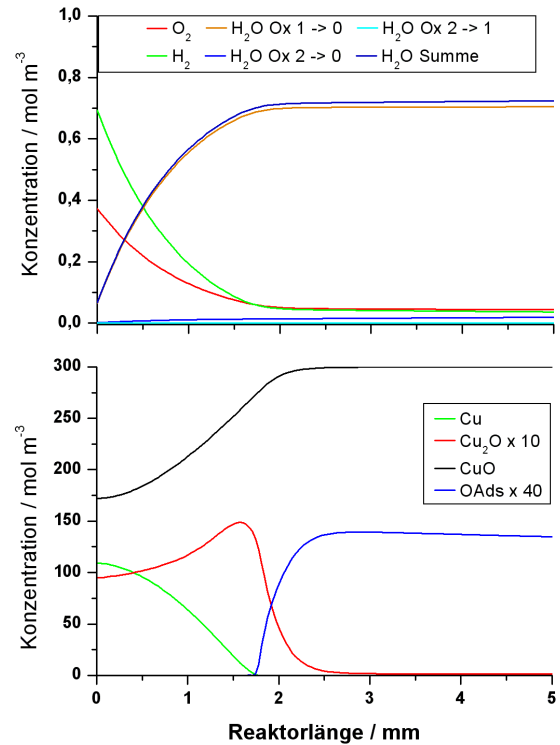


Abbildung 6-7b: Konzentrationsprofil in der Aufwärtsrampe während der Oxidation ($2,13 \text{ } (\text{L}^1) \text{O}_2$). Über den Konzentrationsgradienten bei der Diffusion wird Sauerstoff in den wenig aktiven Bereich am Reaktorende transportiert und somit eine weitere Deaktivierung gefördert. Dadurch verringert sich der Gradient und damit auch eine Auswirkung in Richtung Reaktorbeginn.

Ebenfalls interessant sind die Temperaturprofile, die zu den Abbildungen 6-7a+b gehören. Sie sind in Abbildung 6-8a+b dargestellt und weisen zwei Hotspots auf. Der zweite Hotspot in Abbildung 6-8a tritt aber nur temporär auf und wandert von hinten nach vorne durch. In Abbildung 6-8b ist der zweite Hotspot deutlich kleiner und tritt signifikant nur bei fortgeschrittener Oxidation auf. Dafür ist dieser Hotspot zeitlich stabil.

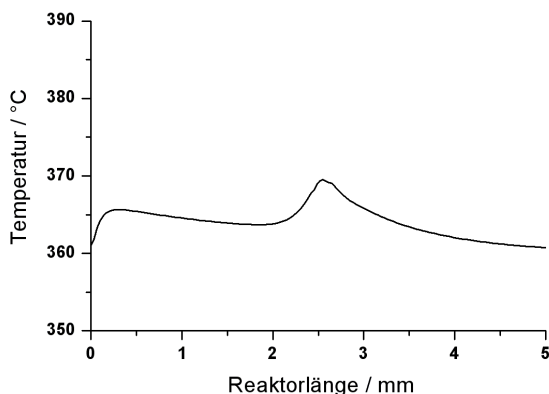


Abbildung 6-8a: Temperaturprofil in der Abwärtsrampe während der Reduktion ($1,6 \text{ } (\text{L}^1) \text{O}_2$). Temporär tritt ein zweiter Hotspot auf, der von hinten nach vorne durchwandert.

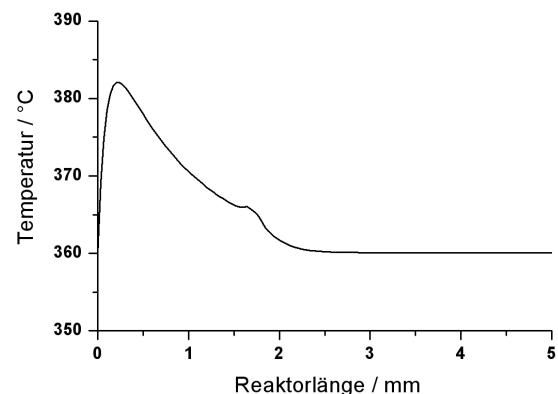


Abbildung 6-8b: Temperaturprofil in der Aufwärtsrampe während der Oxidation ($2,13 \text{ } (\text{L}^1) \text{O}_2$). Der zweite Hotspot ist zeitlich stabil und ist nur bei fortgeschrittener Oxidation zu sehen.

Autokatalytische Reduktion

In Abbildung 6-9 ist der zeitliche Ablauf des Oxidationsgrades des Katalysators bei der Reduktion in der Abwärtsrampe dargestellt. Die Reduktion zeigt einen autokatalytischen Verlauf.

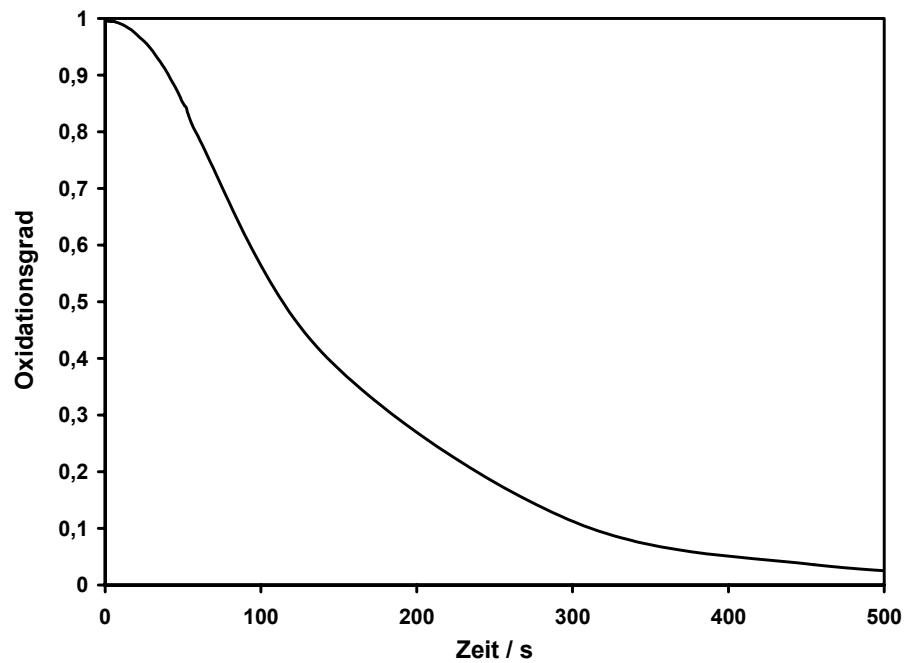


Abbildung 6-9: Zeitlicher Verlauf der Reduktion in der Abwärtsrampe.

Einfluss der Disproportionierung

In das Modell wurde ein Disproportionierungsschritt in Form einer Gleichgewichtsreaktion eingebaut bei der die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion auf einen konstanten Wert (k_{Dis}) begrenzt ist (siehe Kapitel 6.1). Dieser Wert ist mit $9,28 \cdot 10^{-6}$ sehr klein im Vergleich zu den anderen Geschwindigkeitskonstanten. Daher besteht die Frage, ob die Disproportionierung überhaupt einen Effekt auf den Reaktionsverlauf besitzt. In Abbildung 6-8 sind von der Aufwärtsrampe die Wasserverläufe am Reaktorende in Abhängigkeit vom Sauerstoffvolumenanteil mit und ohne Disproportionierungsschritt dargestellt. Die Disproportionierung macht sich vor allem in der Übergangszone zwischen 2 % (L L^{-1}) O_2 und dem hochoxidierten wenig aktiven Kat bemerkbar. Hier ist die Konzentration an Cu_2O am höchsten bei gleichzeitiger Anwesenheit von CuO und Cu . Der Disproportionierungsschritt erweitert die Übergangszone recht deutlich und darf somit im Modell nicht vernachlässigt werden. In der Abwärtsrampe spielt die Disproportionierung keine Rolle, da hier die Reduktion direkt vom CuO zum Cu erfolgt und keine nennenswerten stabilen Mengen an Cu_2O existieren.

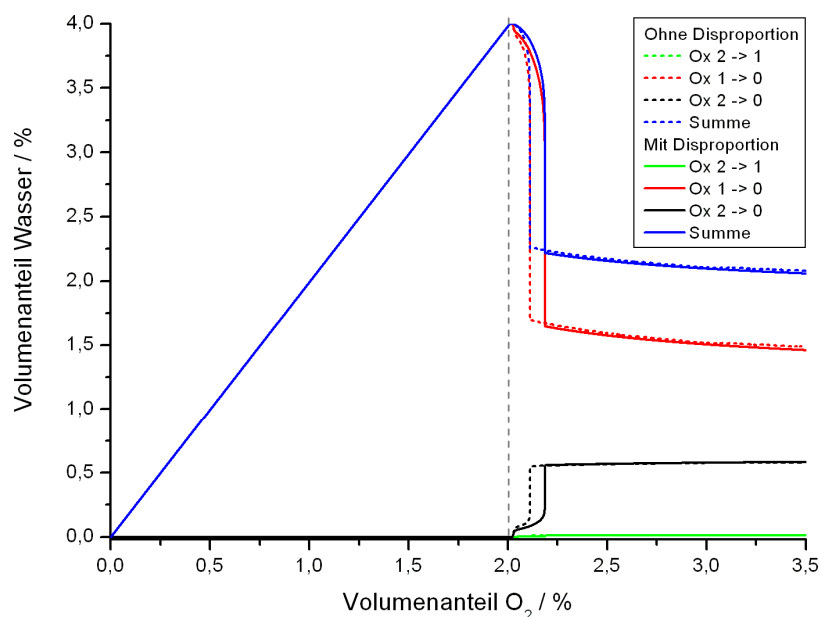


Abbildung 6-8: Vergleich der Wasserkurven in der Aufwärtsrampe am Reaktorende in Abhängigkeit vom Sauerstoffvolumenanteil mit und ohne Disproportionierungsschritt.

Für die Erweiterung der Übergangszone ist das temperaturabhängige Zusammenspiel von Hin- und Rückreaktion verantwortlich. Isoliert man die Hin- bzw. Rückreaktion bei gleichzeitiger Deaktivierung der Gegenreaktion, so sind die Ergebnisse nahezu identisch und entsprechen weitgehend einem System ohne Disproportionierung.

Fazit

Dieses Modell zeigt alle am Anfang geforderten Phänomene (siehe Kapitelanfang). Die wichtigsten Effekte werden durch Engpässe ausgelöst. Für die Hysterese sind folgende Faktoren von Bedeutung:

- Engpässe im Transport von Sauerstoff (O₂Ads, Abwärtsrampe) bzw. von Wasserstoff (Aufwärtsrampe).
- Stark unterschiedliche Aktivitäten der Kupferspezies und deren Reihenfolge entlang des Reaktorprofils.
- Durch die Diffusion ist ein Einfluss auf vorgelagerte Reaktorzonen möglich.

Der lineare Verlauf der Wasserbildung wird durch die hohe Aktivität im reduzierten Bereich und dem vollständigen Verbrauch des Sauerstoffs verursacht.

Die Abhängigkeit der Wasserproduktion vom Sauerstoff bei hohen Sauerstoffvolumenanteilen wird durch die Gleichgewichtsreaktion bei der Adsorption von Sauerstoff verringert. Sind alle Adsorptionsplätze belegt, so hat eine weiter steigende Sauerstoffkonzentration praktisch keinen Effekt mehr auf den Umsatz.

Auch eine autokatalytische Reduktion konnte beobachtet werden.

Das temperaturabhängige Gleichgewicht der Disproportionierung von Cu₂O zu CuO und Cu und umgekehrt erweitert den Bereich der Hysterese. Werden die Hin- bzw. Rückreaktion isoliert aktiviert (mit der Geschwindigkeitskonstante k_{Dis}) so entspricht das Ergebnis weitgehend einem System ohne Disproportionierung. In der Abwärtsrampe spielt die Disproportionierung dagegen keine Rolle, da nur kurzzeitig nennenswerte Mengen an CuO und Cu gleichzeitig auftreten.

Dieses Modell kann schon die wichtigsten Effekte erklären und bietet somit eine gute Grundlage für eine Weiterentwicklung.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand das Element Kupfer in seiner Rolle als Oxidationskatalysator. Das Kupfer wurde in verschiedenen Reaktionssystemen unter Beteiligung von Sauerstoff, Wasserstoff, Ethanol und Acetaldehyd untersucht. Als Katalysator wurde reines ungeträgertes Kupfer sowie dessen thermodynamisch stabilen Oxide Cu_2O und CuO eingesetzt. Ein Ziel der Experimente war es, bistabile Bereiche, die sich in Form von Hysteresen und Oszillationen manifestieren, zu finden und deren Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsparametern wie Reaktortemperatur, Gaszusammensetzung bzw. das O_2 :Reduktionsmittel-Verhältnis, Durchfluss, Katalysatormasse und -formulierung festzustellen. Die Arbeit lässt sich in folgende Forschungspakete unterteilen:

1. Das (Kupfer/Sauerstoff)-System: Die Oxidation von Kupferpulver
2. Das (Kupferoxid/Wasserstoff)-System: Die Reduktion der Oxide Cu_2O und CuO
3. Das Katalyse-System (Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff):
Korrelation der Katalysator-Aktivität mit dem Oxidationsgrad der Katalysatoren
4. Das Katalyse-System (Kupfer/Sauerstoff/Ethanol):
Experimente zur Aktivität und Selektivität unter verschiedenen Reaktionsbedingungen
5. Das Katalyse-System (Kupfer/Sauerstoff/Acetaldehyd):
Abreaktion des Intermediats Acetaldehyd und dessen Konkurrenz zum Ethanol
6. Simulationen zum Katalyse-System (Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff)

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

Zu 1. u. 2. : Die Oxidation von Kupferpulver sowie die Reduktion von Cu_2O und CuO

In Vorversuchen mit Kupfer und seinen stabilen Oxide (Cu_2O und CuO) in der TG/DTA wurde deren Oxidations- bzw. Reduktionsverhalten separat untersucht. Abbildung 7.1-1 zeigt, dass in dem für die Katalyse interessanten Temperaturbereich zwischen 300 und 450 °C im Wesentlichen mit einer oberflächlichen Oxidation zu rechnen ist. Erst über 450 °C ist die Aktivierung der Bulkoxidation zu beobachten.

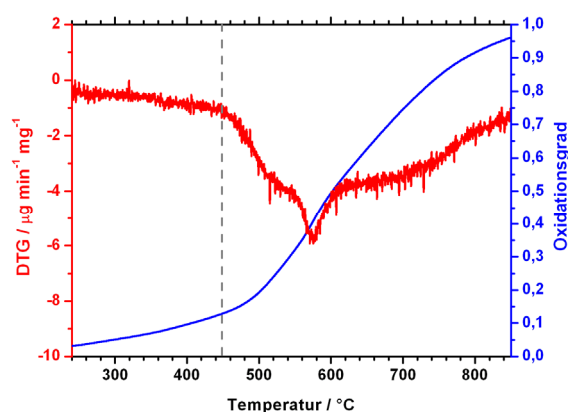


Abb. 7.1-1: Oxidation von Kupferpulver.

Die Reduktion von CuO mit Wasserstoff in der TG/DTA weist je nach Methode (TP bzw. Isotherm) zwei bis drei Peaks auf. Die TP-Reduktion (Abbildung 7.1-2) mit einem großen Peak deutet eine direkte Reduktion von CuO zu Kupfer an. Bei der isothermen Reduktion (Abb. 7.1-3)

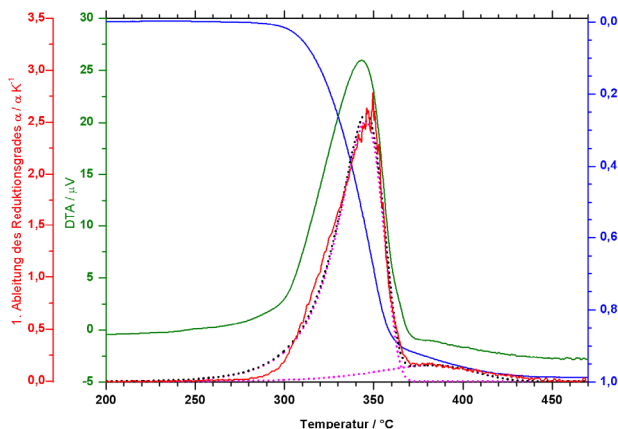


Abbildung 7.1-2: Reduktion von CuO mit Wasserstoff. Die gepunkteten Linien entsprechen berechneten Peaks (pink) bzw. deren Summe (schwarz).

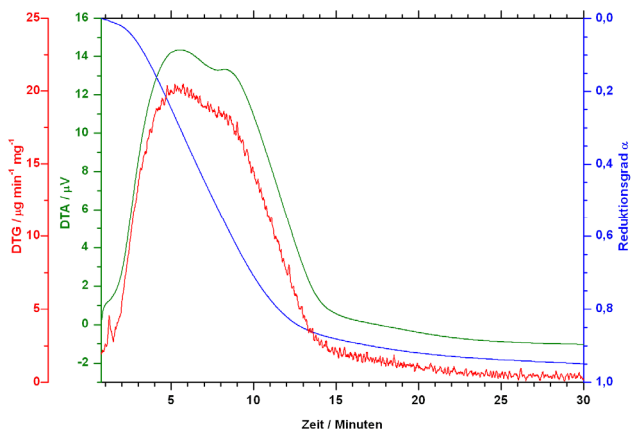


Abbildung 7.1-3: Reduktion von CuO mit Wasserstoff bei 315 °C. Es sind drei überlagerte Peaks zu erkennen.

besteht die erste große Massenänderung aus zwei überlagerten Peaks, wonach die Reduktion in zwei Schritten von CuO über Cu₂O zu Kupfer erfolgt. Die letzten, kleinen Peaks sind vermutlich auf die Reduktion der untersten Katalysatorschichten im Probetöpfchen zurückzuführen, die nicht direkt vom Gas erreicht werden. Die Ergebnisse machen deutlich, dass das Auftreten von sichtbar getrennten Zwischenspezies wie z. B. Cu₂O maßgeblich durch die Kinetik bestimmt wird. CuO besitzt eine andere Kristallstruktur als Cu₂O und Kupfer (Abbildung 7.1-4). Ist die Sauerstoffausbaugeschwindigkeit aus CuO größer als die Restrukturierungsgeschwindigkeit zu Cu₂O, so erfolgt eine direkte Reduktion von CuO zu Kupfer.

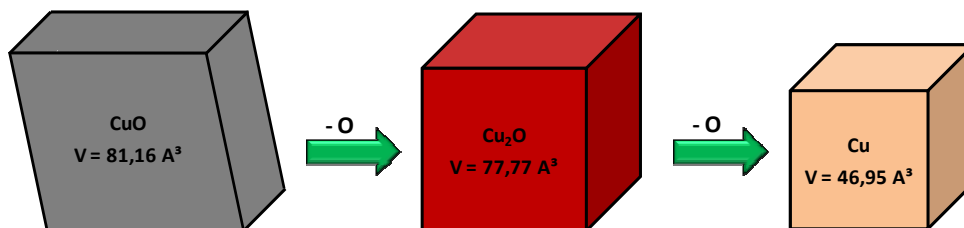


Abbildung 7.1-4: Vergleich der Elementarzellen von Cu [Hol1995], Cu₂O [Eic1990] und CuO [Mas1998].

Die TP-Reduktion von Cu₂O mit Wasserstoff in Abb. 7.1-5 setzt bei höheren Temperaturen als bei CuO ein. Ab einem Reduktionsgrad von 0,7 verläuft die Reduktion deutlich langsamer, ist aber von schubartigen Massenänderungen überlagert, welche auch bei isothermen Reduktionen auftreten. Bei den isothermen Reduktionen in Abbildung 7.1-6 ist eine Veränderung des Kurvenverlaufs beim Übergang von 370 auf 380 °C festzustellen. In diesem Temperaturbereich erfolgt der Phasenwechsel zwischen den zwei thermodynamisch stabilen Oxiden CuO und Cu₂O (siehe Abbildung 3.1-4). Bei 370 °C und darunter setzt die Reduktion nach einer Induktionsphase ein. Die Reduktion erfolgt bei 370 °C langsamer als bei 360 °C. Bei 380 °C ist von Anfang an eine geringe Reduktion zu verzeichnen, die sich stetig beschleunigt. Der Verlauf lässt sich als autokatalytische Reduktion deuten. Hierfür werden mindestens drei Spezies benötigt, so dass für die Reduktion von Cu₂O eventuell Suboxide in Betracht kommen. Für die schubartigen Massenänderungen werden mehrere Erklärungsansätze aufgeführt. In Frage kommen Suboxide,

Risse in der Oxid-Schüttung (durch Volumenabnahme oder explosivem Wasseraustritt) oder Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und tieferen Schichten der Schüttung.

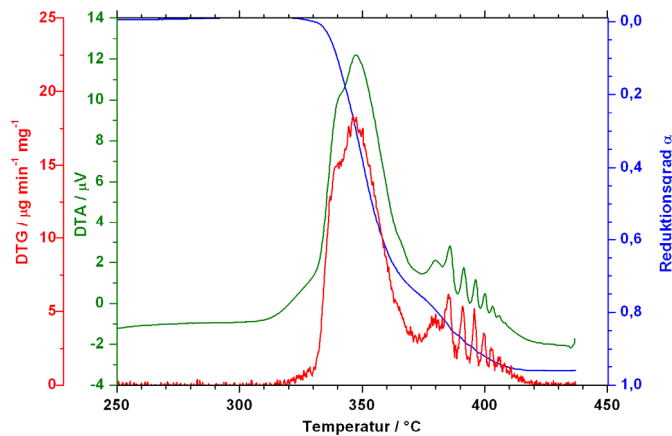


Abbildung 7.1-5: Reduktion von Cu_2O mit Wasserstoff.

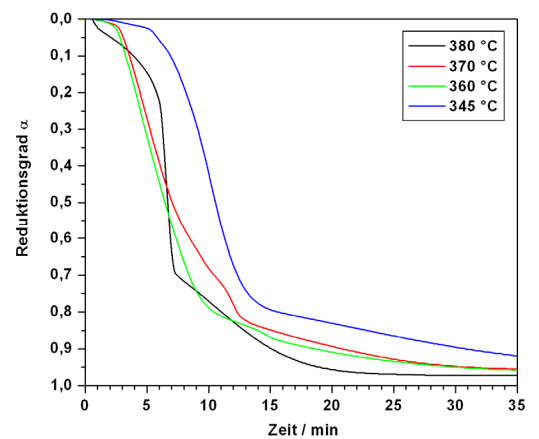


Abbildung 7.1-6: Reduktion von Cu_2O mit Wasserstoff bei unterschiedlichen Temperaturen

Zu 3.: Das Katalyse-System (Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff)

Katalyse-Versuche in der TG/DTA haben gezeigt, dass die Katalysatoren (Kupfergries) im untersuchten Temperaturbereich von 355 bis 410 °C mehrere Stunden für die Aktivierung benötigen. Zudem sind erhebliche Umstrukturierungen der Oberfläche zu beobachten, die erst nach vielen Stunden bis Tagen einen stabilen, reproduzierbaren Betrieb ermöglichen. Deshalb mussten die Katalysatoren vor den CP-Versuchen zunächst aktiviert und eingefahren werden.

Kupfer zeigt als Katalysator für (Partial-)Oxidationen mit molekularem Sauerstoff bistabile Phänomene wie Hysteresen und Oszillationen. Als eines der wesentlichen Ziele galt das Auffinden von Hysteresen in der Katalysator-Aktivität sowie deren Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsparametern. Die Messungen sollten auf eine Korrelation der Katalysator-Aktivität mit dem Oxidationsgrad des Katalysators hin untersucht werden. Für die Hysteresen ist die Berücksichtigung der Vorgeschichte des Katalysators in Bezug auf einen Reaktionsparameter, hier der Sauerstoffvolumenanteil, essentiell. Deshalb wurden CP-Experimente durchgeführt (Abb. 7.1-7).

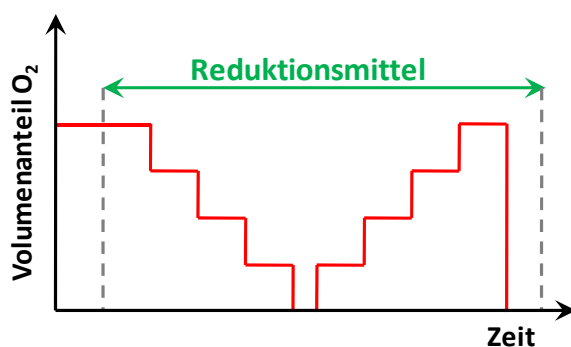


Abbildung 7.1-7: Schema der CP-Experimente. Nach einer Oxidationsphase wird das Reduktionsmittel hinzu geschaltet. Während das Reduktionsmittel konstant bleibt, wird der Sauerstoff stufenweise geändert.

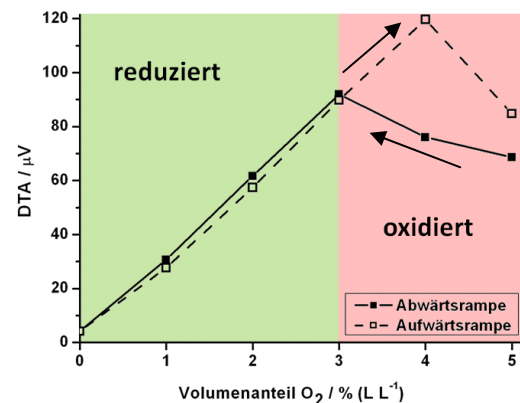


Abbildung 7.1-8: Aktivitätsverlauf einer an Kupfer katalysierten Oxidation von Wasserstoff mit Sauerstoff. Im grünen Bereich ist der Katalysator weitgehend reduziert, im roten Bereich dagegen oxidiert.

Man kann jeweils die Messungen in zwei Bereiche unterteilen (Abbildung 7.1-8). Die lineare Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck im reduzierten Bereich (grün) ist nur wenig von der Ofentemperatur abhängig. Im oxidierten Zustand (roter Bereich) war eine Bistabilität in Form einer Hysterese festzustellen. Die höchste Aktivität war im aufsteigenden Sauerstoffast bei einem teiloxidierten Katalysator zu finden. Im absteigenden Sauerstoffast erfolgt die Reduktion nach einem autokatalytischen Mechanismus, an dem mindestens drei verschiedene Katalysatorspezies beteiligt sein müssen (siehe Abbildung. 7.1-9).

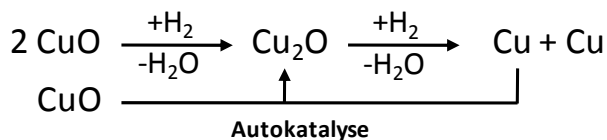


Abbildung 7.1-9: Ein möglicher Autokatalysemechanismus.

Die Sauerstoffkonzentration, bei der die Reduktion oder die Oxidation des Katalysators beginnt, verschiebt sich mit steigender Temperatur und Wasserstoffkonzentration zu höheren Sauerstoffgehalten, d. h. der stabile, reduzierte Bereich wird größer und der bistabile oxidierte Bereich verschiebt sich zu höheren Sauerstoffkonzentrationen. Die Anwesenheit von Wasser in der Gasphase führt zu einer Dämpfung in der Aktivität und zu einer etwas höheren Oxidmasse. Über die SSITKA-Methode kann die Kinetik des Ein- und Ausbaus von Sauerstoff am Katalysator unter stationären Bedingungen beobachtet werden. Hierzu wird $^{16}\text{O}_2$ gegen sein Isotop $^{18}\text{O}_2$ ausgetauscht. Die Messungen ergaben, dass der Katalysator als Sauerstoffspeicher fungiert und der Sauerstoff für die katalytische Oxidation des Wasserstoffs aus diesem Sauerstoffspeicher stammt. Der Sauerstoffspeicher lässt sich in einen oberflächennahen Bereich und den Katalysator-Bulk aufteilen. Der Sauerstoff aus dem oberflächennahen Bereich wurde innerhalb weniger Minuten ausgebaut, der Bulk-Sauerstoff benötigte dagegen Minuten bis Stunden. Dies führt wegen der relativ kurzen Einsatzdauer des $^{18}\text{O}_2$ von 850 s zu einer zur Aktivität proportionalen ausgebauten Sauerstoffmenge.

Zu 4. und 5.: Das (Kupfer/Sauerstoff/Ethanol)- sowie das (Kupfer/Sauerstoff/Acetaldehyd)-Katalyse-System:

Die in der TG durchgeführten Experimente wurden auf den Millireaktor übertragen. Nach einer eintägigen Aktivierung der Katalysatoren (Kupferblech) erfolgten die CP-Reaktionsversuche. Mit dem Einsatz von Ethanol im Millireaktor war die Bestimmung von Umsatz, Selektivität und Ausbeute möglich. Unter Einsatz von Kupferblech als Katalysator wurden mit unterschiedlichen Ethanol-Volumenanteilen eine Temperaturvariation (360 - 440 °C), eine Katalysatormassenvariation und eine Durchflussvariation durchgeführt. Bei 360 °C wurde auch die Abreaktion des Acetaldehyds untersucht. Anhand der Produkte und deren Konzentrationsverläufe bei den Reaktionsparameter-Variationen konnte ein Reaktionsnetz postuliert werden (Abbildung 7.1-10). Die Ethoxyspezies konnte mit den eingesetzten Methoden nicht beobachtet werden.

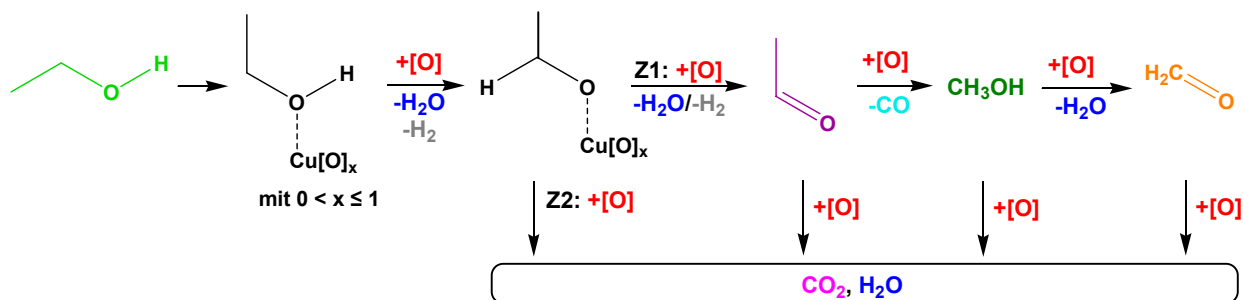


Abbildung 7.1-10: Reaktionsnetz der kupferkatalysierten Oxidation von Ethanol. Z1 und Z2 stellen unterschiedliche katalytische Zentren für die Partial- bzw. Totaloxidation dar. [O] soll nicht genauer spezifizierten Katalysatorsauerstoff symbolisieren. Schon geringe Ethanol-Konzentrationen können den Acetaldehyd von der Katalysatoroberfläche verdrängen und dessen Abreaktion behindern (\rightarrow hohe Acetaldehyd Selektivität). Das Oxidationsprodukt Essigsäure trat nur vereinzelt auf, so dass eine Einordnung in das Reaktionsnetz nicht vorgenommen werden konnte.

Die Oszillationen treten im Bereich eines (Sauerstoff/Ethanol)-Verhältnisses von 1 bis 2 auf. Durch einen Vergleich des Aktivitätsverlaufs der Ethanol-Messungen mit dem der Wasserstoffmessungen in der TG sind die Oszillationen vermutlich bei einem teiloxidierten Katalysator zu finden. Die Oszillationen sind stark mit Änderungen der Katalysatortemperatur verbunden, sodass eine gute Wärmeabfuhr Oszillationen entgegenwirkt. Der zeitliche Verlauf der Edukte, des Acetaldehyds als Intermediat und der Totaloxidationsprodukte in Abbildung 7.1-11 stützen die These von zwei Katalysezentren, da Acetaldehyd als einzige Komponente nicht oszilliert.

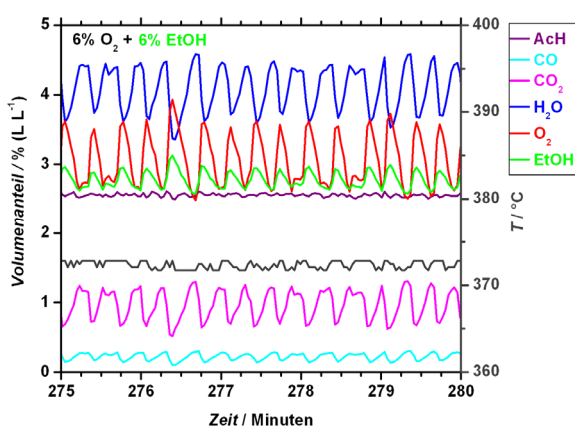


Abbildung 7.1-11: Diese Oszillationen stützen die These von zwei Katalysezentren. Das Intermediat Acetaldehyd oszilliert nicht. Das Totaloxidationszentrum ist für die Oszillationen verantwortlich.

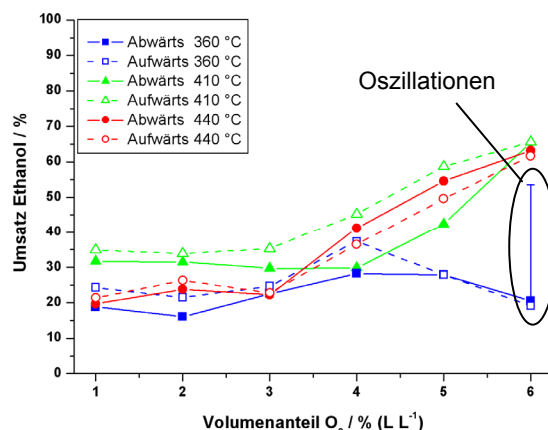


Abbildung 7.1-12: Umsatz von 6 % (L L^{-1}) Ethanol für die CP-Reaktionen. 12,4 mg (Blech), 80 ml min^{-1} (STP). U_{max} und die größte Hysterese liegen bei etwa 410 °C. Der undefinierte Fehlerbalken zeigt die Amplitude der Oszillationen an.

Die Temperaturvariation in Abbildung 7.1-12 zeigt, dass die größte Hysterese und die höchste Aktivität bei Temperaturen um 410 °C erreicht werden. Hier erreicht vermutlich die Katalysator-Spezies für die Partialoxidation im Bereich des Phasenwechsels von Cu_2O zu CuO bei ca. 380 °C (s. Abbildung 3.1-4) die höchste Konzentration. Mit steigender Temperatur entkoppelt sich die Acetaldehyd-Bildung zunehmend vom Sauerstoffangebot ($\rightarrow \text{H}_2$ -Zunahme). Der Ethanol-Umsatz deutet in Selektivitäts-Umsatz- und Ausbeuten-Umsatz-Diagrammen eine Folgereaktion an. Werden jedoch die Sauerstoff-Umsätze hinzugezogen, weisen die Messungen auf eine komplexe Reaktionskinetik hin. Zeigte der Katalysator Oszillationen bzw. bistabiles Verhalten, so wich die Selektivität von den anderen Messpunkten ab, was einen alternativen Reaktionspfad andeutet.

Die Verlängerung des Kupferbleches scheint einen Einfluss auf die Stabilität der Reaktion bzw. des Katalysators zu besitzen, da die Oszillationen abnahmen. Durch die gute Wärmeleitfähigkeit des Kupferbleches wurden vermutlich Hotspots verringert. Eine Abnahme der Strömungsgeschwindigkeiten erhöhte die Katalysatorstabilität (keine Oszillationen). Durch die geringeren absoluten Umsätze wurde weniger Reaktionswärme gebildet (\rightarrow keine Hotspots), sodass für die Oszillationen ein Wärmestau ein maßgeblicher Faktor zu sein scheint.

Zu 6.: Simulationen zum Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff

Simulationen sollten helfen das Verständnis über die wesentlichen Reaktionsschritte bei der durch Kupfer katalysierten Oxidation von Wasserstoff zu vertiefen. Folgende Phänomene und Eigenschaften sollten durch ein Modell-Katalyse-System bzw. in einer Simulation erfüllt werden:

1. Auftreten einer Hysterese
2. Lineare Abhängigkeit der Wasserbildungsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei understöchiometrischen Sauerstoffpartialdrücken
3. Ein Produktmaximum im Bereich um den stöchiometrischen Punkt
4. Eine autokatalytische Reduktion
5. Eine sehr geringe Sauerstoffabhängigkeit der Wasserbildungsgeschwindigkeit bei hohen Sauerstoffpartialdrücken, d.h. nach dem Schließen der Hysterese

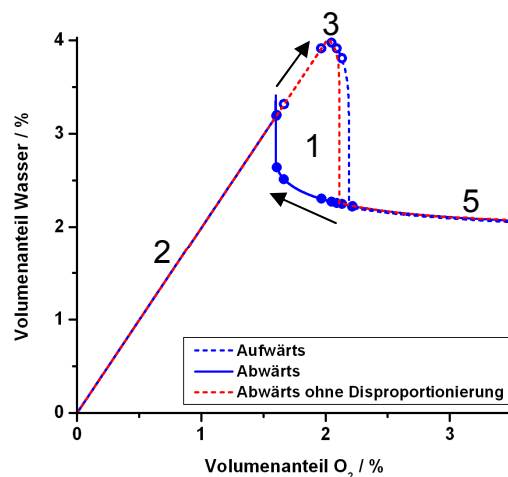


Abbildung 7.1-13: Ergebnis einer Simulation unter Einsatz des Katalyse-Systems Glg. 6.2-1 bis 6.2-7. An den Kreisen wurde die Langzeitstabilität der Simulation überprüft.

Ein Katalyse-System, das diese Anforderungen erfüllt, ist im Folgenden aufgeführt:

Adsorption von Sauerstoff am Kupfer



Oxidation



Reduktion



Disproportionierung



Das temperaturabhängige Gleichgewicht der Disproportionierung wurde wegen Solverproblemen mit einer Hilfskonstruktion beschrieben, sodass hier nur der Parameter k_{Dis} benötigt wurde.

Für das Auftreten der Hysterese sind mehrere Faktoren wichtig:

1. Das Gleichgewicht in Glg. 6.2-1:

Das Gleichgewicht begrenzt die Sauerstoffzufuhr in das Katalyse-System. Hierdurch erfolgt im absteigenden Sauerstoff-Ast eine Reduktion, welche von der stöchiometrischen Sauerstoffkonzentration in der Gasphase abweicht. Bei hohen Sauerstoffkonzentrationen ist die adsorbierte Sauerstoffmenge auf ein Maximum begrenzt, woraus die geringe Sauerstoffabhängigkeit der Reaktion resultiert (Abb. 7.1-13, Punkt 5).

2. Der Phasenwechsel zwischen Cu_2O und CuO/Cu :

Die Hysterese kann im aufsteigenden Sauerstoff-Ast durch den Einfluss des Phasenwechsels zwischen Cu_2O und CuO/Cu zu höheren Sauerstoffkonzentrationen erweitert werden (siehe Abbildung 7.1-13).

3. Die Reihenfolge der aktiven/inaktiven Zonen im Zusammenspiel mit dem Konzentrationsgradienten der Edukte über die Reaktorlänge und den daraus resultierenden Stofftransport durch Diffusion:

In Abbildung 7.1-14 wird qualitativ der Einfluss der Gasdiffusion auf die zeitliche Stabilität der Konzentrationsprofile im Reaktionssystem diskutiert. Eine Simulation ohne Dispersionsterm war praktisch nicht möglich. Im aufsteigenden Ast wirkt sich die Gasdiffusion nicht aus. Die Konzentrationsprofile aller Spezies sind zeitlich stabil und können durch die Sauerstoffkonzentrationen am Reaktoreingang über einen breiten Bereich eingestellt werden. Dies gilt auch im absteigenden Ast ohne Diffusion. Um eine Reduktion auszulösen, muss sich die aktive Zone nach vorne in Richtung Reaktoreingang erweitern. In der aktiven Zone wird Sauerstoff verbraucht, sodass ein Konzentrationsgradient zur inaktiven vorderen Zone entsteht. Durch die Diffusion werden Edukte von der inaktiven in die aktive Zone transportiert, sodass nun in der angrenzenden inaktiven Zone die Sauerstoffkonzentration sinkt und eine Reduktion ausgelöst wird. Zu Beginn wird nur eine geringe Menge an aktiver Spezies benötigt, da sich der Prozess autokatalytisch beschleunigt.

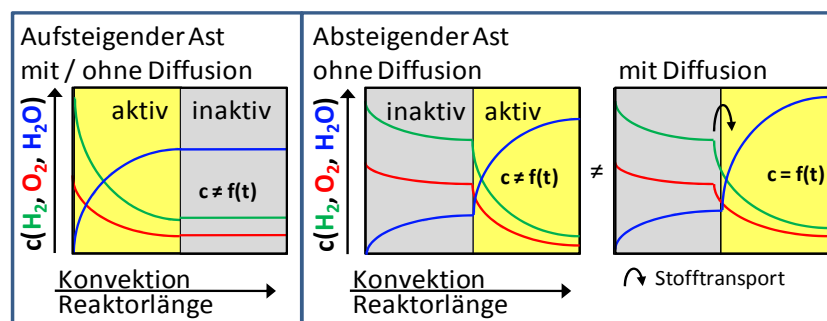
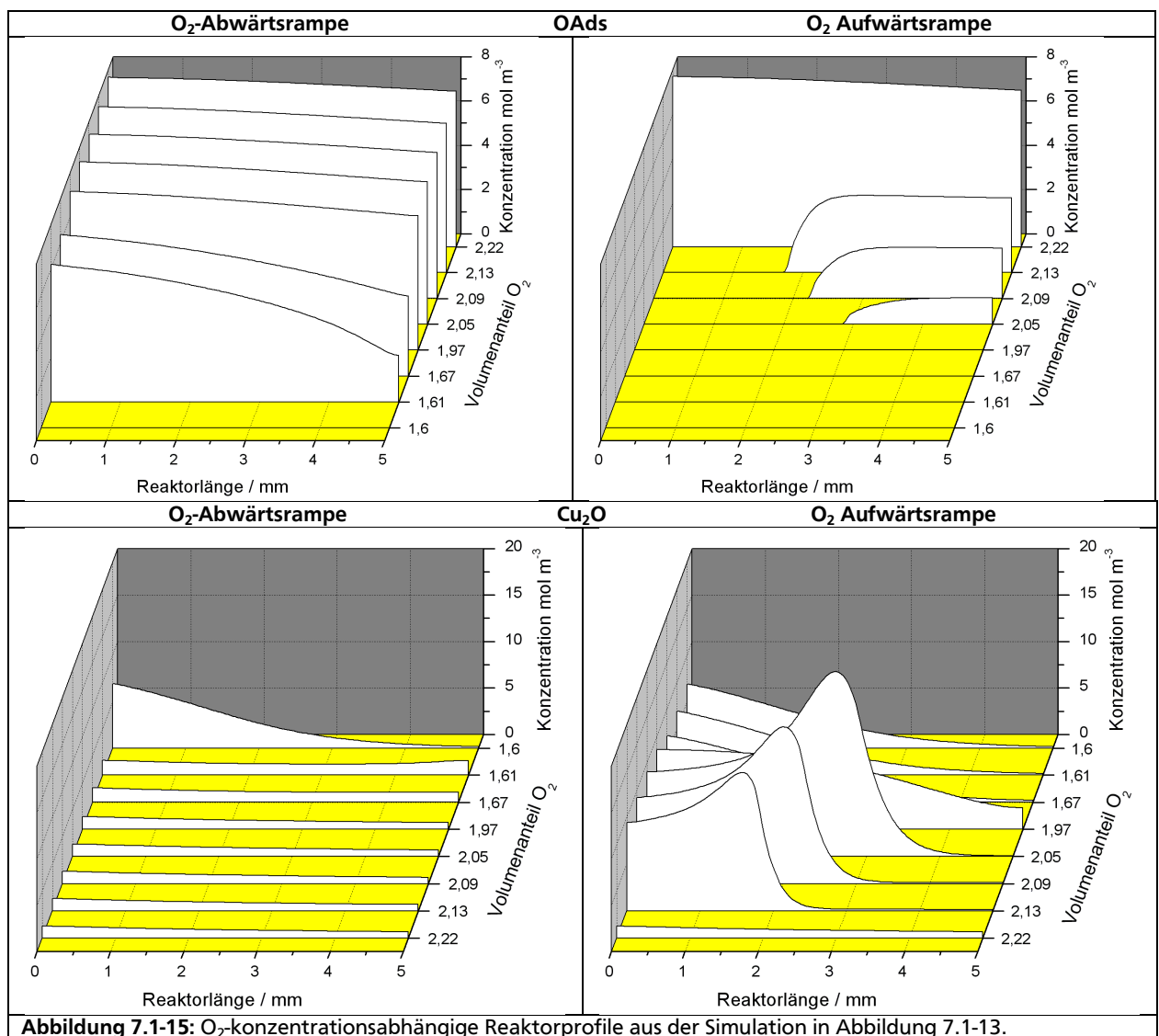


Abbildung 7.1-14: Qualitative Betrachtung des Einflusses der Gasdiffusion auf die zeitliche Stabilität der Konzentrationsprofile im Reaktionssystem. Die Erläuterungen hierzu sind im Text zu finden.

In der Simulation ist Cu_2O die katalytisch hochaktive Spezies, CuO ist dagegen wenig aktiv. Im absteigenden Ast beginnt die Reduktion am Reaktorende (siehe Abbildung 7.1-15). Dort sinkt bei einem Sauerstoff-Volumenanteil von 1,61 % die Konzentration des adsorbierten Sauerstoffs (O_{Ads}) auf null, wodurch eine aktive Zone generiert wird. Durch den Einfluss der Gasdiffusion reduziert sich der Katalysator von hinten nach vorne durch. Im aufsteigenden Ast sind die Konzentrationsprofile zeitlich stabil. Die katalytisch aktive Spezies Cu_2O erreicht dadurch im Bereich um den stöchiometrischen Punkt eine relativ hohe, zeitlich stationäre Konzentration, sodass dort die höchste Aktivität gefunden wird (Abbildung 7.1-13, Punkt 3). Das Schließen der Hysterese wird durch die beginnende Oxidation des Katalysators zu CuO , bedingt durch den vollständigen Verbrauch des Wasserstoffs, ausgelöst.



Mit dem obigen Katalyse-System lassen sich somit die wichtigsten Phänomene der durch Kupfer katalysierten Oxidation von Wasserstoff mit Sauerstoff beschreiben.

7.2 Ausblick

Die Katalyse von (Partial-)Oxidationen am Kupfer ist ein hoch interessantes und komplexes Forschungsgebiet. Es zeichnet sich durch eine hohe Dynamik und dem Auftreten von Bistabilitäten in Form von Hysteresen und Oszillationen aus. Der Zustand des Katalysators kann sich ohne Änderung der äußeren Bedingungen innerhalb von Sekunden ändern. Vor allem in der Nähe des Übergangsbereiches zwischen oxidiertem und reduziertem Katalysator können schon kleine Störungen der Reaktionsbedingungen zu einer nachhaltigen Zustandsänderung des Katalysators führen. Der Einfluss der Katalysator-Vorgeschichte, die erheblichen Umstrukturierungen der Katalysatoroberfläche und das Aktivierungsverhalten bereiten beträchtliche Probleme den Katalysator in einen reproduzierbaren Zustand zu versetzen. Die Komplexität zeigt sich auch durch den Zeithorizont der zu beobachtenden Prozesse. Es werden in den Oszillationen Sprünge beobachtet, die innerhalb von Sekunden bis zu etwa einer Minute erfolgen. Die Periodendauer kann sich aber von Sekunden bis zu fast einer Stunde erstrecken. Die Umstrukturierung der Katalysatoroberfläche kann sich über Stunden bis Tage hinziehen.

Wie man sieht, gibt es viele Phänomene und Einflussfaktoren, die zwar in dieser Arbeit behandelt wurden, aber noch nicht abschließend geklärt sind.

Bevor die Reaktionsparameter weiter untersucht werden, sollte erst eine für Langzeitversuche besser geeignete Katalysatorformulierung gefunden werden. Hierzu muss auch der Katalysator verdünnt werden, um der Problematik der Wärmeabfuhr zu begegnen (wobei dies aber wesentlich für das Auftreten der Oszillationen sein kann).

Bei den einzelnen Variationen der klassischen Reaktionsparameter Temperatur, Konzentrationen, Katalysatormasse und Volumenstrom wäre ein engeres Raster bzw. eine Erweiterung der Bereiche wünschenswert, besonders bei der Temperaturabhängigkeit.

Bisher wurden in den Sauerstoff-Ästen nur Abwärts- oder Aufwärtsstufen gefahren. Interessant wäre auch, wenn z. B. in den Abwärtsstufen in einer Hysterese die Sauerstoffkonzentration wieder ein wenig erhöht wird. Bleibt der Katalysator dann auf dem bisherigen Aktivitätsniveau oder springt er dann zur Aktivität im Aufwärts-Ast?

Zur Aufklärung des Katalysemechanismus könnten weitere Isotopenmessungen, insbesondere SSITKA-Messungen beitragen. Zum Einen könnte man beim Ethanol einen Teil des Wasserstoffs (z. B. an der Alkoholgruppe) durch Deuterium ersetzen und die Abreaktion unter sauerstoffarmen Bedingungen verfolgen. Welcher Wasserstoff ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$) reagiert zu Wasser und welcher entweicht molekular in die Gasphase. In SSITKA-Messungen könnte man untersuchen, ob der Sauerstoff in der Alkoholgruppe durch Sauerstoff aus dem Katalysator ausgetauscht wird. Gleiches gilt auch für den oxidativen Abbau von Acetaldehyd zu CO und

Methanol. Möglicherweise kann man die SSITKA-Messungen bei einem oszillierenden Katalysator einsetzen.

Für die Durchführung von weiteren Simulationen muss die Berechenbarkeit des Systems weiter optimiert werden. Die hohe Dynamik des Katalyse-Systems bringt den Solver und den Computer an den Rand seiner Leistungsfähigkeit. Nach der Optimierung könnte man umfangreichere Parameterschätzungen durchführen und auch die Modelle verfeinern, sodass man näher an die experimentellen Werte gelangt. Man könnte z. B. eine Adsorptionsspezies für Wasserstoff oder die Beteiligung des Katalysator-Bulks als Sauerstoffspeicher einführen.

Es gibt also vielfältige Möglichkeiten, das Kupfer/Sauerstoff/Reduktionsmittel-Katalyse-System noch intensiver zu studieren und weitere Steinchen dem großen Mosaik des Katalyse-Mechanismus hinzuzufügen.

8 Anhang

8.1 Symbole und Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
\varnothing	Durchmesser	m
A	Ausbeute	%
A	präexponentieller Faktor	
a	spezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
$a_0(\text{st})$	stationäre Sauerstoffaktivität	
A1	Anlage 1	
A2	Anlage 2	
(ad)	Komponente an Katalysator adsorbiert	
AD/DA	Analog-Digital/Digital-Analog	
BET	Brunauer, Emmett und Teller	
c_0	Eingangskonzentration des Gases	mol m^{-3}
COSY	correlation spectroscopy	
CP-Reak	konzentrationsprogrammierter Reaktionen	
δ	Chemische Verschiebung	ppm
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
DDE	Dynamic Data Exchange	
DEPT	Distorsionless Enhancement by Polarisation Transfer	
DF	Density-Functional	
Δm	Massenzunahme	μg
DSC	Differential Scanning Calorimetry	
DTA	Differenzthermoanalyse	
ε_0	Elektrodenpotential	V
E_A	Aktivierungsenergie	kJ mol^{-1}
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	
ε/k_B	Lennard-Jones-Kraftkonstanten	
EXAFS	extended x-ray absorption fine structure	
(g)	Komponente in der Gasphase	
HMBC	heteronuclear multiple bond coherence	
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	
HSQC	heteronuclear single quantum coherence	
IS	Ion-Source / Ionen-Quelle	
J	Kopplungskonstante	Hz
κ	Verhältnis der Partialoxidation zur Totaloxidation	
k_{Gas}	Stoffübergangszahl	m s^{-1}
l	charakteristische Länge	m

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{mW K}^{-1} \text{m}^{-1}$
\bar{M}	mittlere molare Masse	kg mol^{-1}
MeOH	Methanol	
MFC	Massendurchflussregler	
M_i	molare Masse	kg mol^{-1}
m_{Kat}	Katalysatormasse	kg
M_r	relative molare Masse	kg mol^{-1}
MS	Massenspektrometer	
\dot{n}	Stoffmengenstrom	mol s^{-1}
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	
Ox_{bulk}	Bulk-Sauerstoff	
Ox_{surf}	Oberflächen-Sauerstoff	
p	Druck	Pa
PC	Personal Computer	
p_L	Partialdruck der Flüssigkomponente	bar
p_L^*	Dampfdruck der Flüssigkomponente	bar
$p(\text{O}_2)$	Sauerstoffpartialdruck	mbar
QMS	Quadrupolmassenspektrometer	
R	Ideale Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Re	Reynolds-Zahl	
REM	Rasterelektronenmikroskop	
ρ	Gasdichte	kg m^{-3}
σ_{AB}	Gemittelter Stoßdurchmesser der Gase A, B	pm
S	Selektivität	%
S/D/Q	Singulett/Dublett/Quartett	
Sc	Schmidt-Zahl	
SCADA	Supervisory Control and Data Acquisition	
SEV	Sekundär-Elektronen-Vervielfältiger	
Sh	Sherwood-Zahl	
SSITKA	Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis	
STA	Simultane Thermische Analyse	
STP	Standard temperature and pressure (Normalbedingungen)	
t	Zeit	s
T	Temperatur	°C oder K
TG	Thermogravimetrie	
T_T	Tamman-Temperatur	K
u/g	un-/gerade	

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
u	atomare Masseneinheit	$1,660538782 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
U	Umsatz	%
UHV	Ultrahochvakuum	
φ_L	Volumenanteil der Flüssigkeit	
\dot{V}	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$
V	Volumen	m^3
\dot{V}_G	trockener Inertgas-Strom	$\text{ml min}^{-1} \text{ (STP)}$
\dot{V}_{ges}	Gesamtvolumenstrom	$\text{ml min}^{-1} \text{ (STP)}$
\dot{V}_L	Volumenstrom der Flüssigkomponente	$\text{ml min}^{-1} \text{ (STP)}$
\dot{V}_R	Restlicher Gasstrom	$\text{ml min}^{-1} \text{ (STP)}$
XAS	Röntgenadsorptionsspektroskopie	
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie	
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	
XRD	X-Ray Diffraction	
Y_L	Gasbeladung	
Ω_D	Stoßintegral (Kollisionsintegral)	

8.2 Verwendete Chemikalien

Hier werden die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit Reinheit und Hersteller benannt (Tabelle 8.2-1).

Tabelle 8.2-1: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller/Lieferant
Kupferblech (0,1 mm Dicke)	99,8 %	Aldrich
Kupferfolie (0,01 mm Dicke)	99,8 %	Alfa Aesar
Kupfergrieß (Mesh 40)	99,5 %	Aldrich
Kupfergrieß (Mesh 200)	99 %	Aldrich
Kupfer(I)oxid	99,99 %, Wasserfrei	Aldrich
Kupfer(II)oxid	99,995 %	Aldrich
Stickstoff	Kaltvergaser fl. Stickstoff	Linde
Argon		
Argon/5 % Helium	5 % (L L ⁻¹) He	Linde
Sauerstoff, ¹⁶ O		
Sauerstoff, ¹⁸ O		
Wasserstoff		
Kohlenmonoxid		
Kohlendioxid		
Ethanol	HPLC Grade	
Acetaldehyd		
Methanol	HPLC Grade	
Essigsäure	99–100 % (g g ⁻¹)	Riedel–DeHaën
Para-Formaldehyd		
Wasser	VE-Wasser	Universitätseinrichtung
Quarzglasgranulat 0,3 - 0,5 mm Korngröße		Kindle

8.3 Verwendete Geräte

Hier werden die in dieser Arbeit verwendeten Geräte und Hersteller benannt.

TG/DTA-Anlage

- TG/DTA 220, Seiko
- Bronkhorst Hi-Tec Massendurchflußregler F-201C-FA-11-V, Wagner Meß- und Regeltechnik GmbH, Offenbach
- Fittings und Ventile, Swagelok

Millireaktor-Anlage 1

- GAM400, InProcess Instruments, Bremen
- Bronkhorst Hi-Tec Massendurchflußregler F-201C-FA-11-V, Wagner Meß- und Regeltechnik GmbH, Offenbach
- Valco 203 Sechswegepneumatikventile, CS-Chromatographie GmbH, Langerwehe
- Asco Dreiwegeventile, Asco GmbH, Ratingen
- ADM Interface, Datalog GmbH, Mönchengladbach
- Intelligent Instruments Meßwerterfassungskarte, Intelligent Instrumentation GmbH, Leinfelden-Echterdingen
- Eurotherm Universalregler 818, Eurotherm Regler GmbH, Limburg
- Badthermostat K6D, Huber Kältemaschinenbau GmbH, Offenburg-Elgersweier
- Fittings, Swagelok
- Edelstahlleitung 1/8“, CS-Chromatographie GmbH, Langerwehe
- Visual Designer - Meßwerterfassungssoftware, Intelligent Instrumentation GmbH, Leinfelden-Echterdingen

Millireaktor-Anlage 2

- Omnistar GSD301, Pfeiffer
- Bronkhorst Hi-Tec Massendurchflußregler F-201C-FA-11-V, Wagner Meß- und Regeltechnik GmbH, Offenbach
- Fittings und Ventile, Swagelok
- 2 Wege Magnetventile Typ 6013, Bürkert, Ingelfingen
- Valco 4-Port, 2 Pos. Ventil, A-Z Analytik-Zubehör GmbH, 63225 Langen
- Buskoppler BK 9500 mit den Klemmen KL 2488 und KL3314, Beckhoff Automation GmbH, Frankfurt Main
- TwinCAT® I/O, Beckhoff Automation GmbH, Frankfurt Main

-
- Labview[®] 8.3 Meßwerterfassungs- und Gerätesteuerungssoftware, National Instruments Germany GmbH, München

8.4 Abschätzungen von Gaseigenschaften

Zur Abschätzung der Stofftransportkoeffizienten benötigt man eine Reihe von Stoffdaten für die eingesetzten Gasmischungen. Die Berechnungsgrundlagen bzgl. der einzelnen physikalisch-chemischen Größen sind im Folgenden aufgeführt.

8.4.1 Gasdichte

Die Gasdichten ρ wurden unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes berechnet. Für eine reine Komponente ergibt sich Glg. 8.4-1:

$$\rho_i = \frac{p \cdot V \cdot M_i}{R \cdot T} \quad (\text{Glg. 8.4-1})$$

mit	p	Druck	[Pa]
	V	Volumen	[m ³]
	T	Temperatur	[K]
	M_i	molare Masse	[kg mol ⁻¹]
	R	Ideale Gaskonstante	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]

Im Falle einer Mischung aus n Komponenten wird die Gasdichte unter Einführung der mittleren molaren Masse \bar{M} berechnet (Glg. 8.4-2).

$$\bar{\rho} = \frac{p \cdot V \cdot \bar{M}}{R \cdot T} = \frac{p \cdot V \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot M_i}{R \cdot T} \quad (\text{Glg. 8.4-2})$$

8.4.2 Gasdiffusionskoeffizienten

Für Drücke bis 25 bar kann der binäre Diffusionskoeffizient D_{AB} in einer Mischung der Gase A und B nach Hirschfelder, Curtiss und Bird [Bae1999, Jak1998, Hir1954] wie folgt ermittelt werden.

$$D_{AB} = 0,001834 \cdot \frac{\sqrt{T^3 \cdot \frac{M_{r,A} + M_{r,B}}{2 \cdot M_{r,A} \cdot M_{r,B}}}}{p \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_D} \quad (\text{Glg. 8.4-3})$$

mit	T	Temperatur	[K]
	M_r	Relative molare Masse	[-]
	p	Druck	[bar]
	σ_{AB}	Gemittelter Stoßdurchmesser der Gase A, B	[pm]
	Ω_D	Stoßintegral (Kollisionsintegral)	[-]

Der mittlere Stoßdurchmesser ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel der beiden Stoßdurchmesser der einzelnen Komponenten A und B (siehe Glg. 8.4-4).

$$\sigma_{AB} = 0,5 \cdot (\sigma_A + \sigma_B) \quad (\text{Glg. 8.4-4})$$

Die Bestimmung des Stoßintegrals Ω_D erfolgt auf indirektem Weg. Dabei wird zunächst das geometrische Mittel der Lennard-Jones-Kraftkonstanten ε/k_B der Gase A und B gebildet (siehe Glg. 8.4-5). In Tab. 8.4-1 sind einige Werte der beteiligten Reaktanten aufgeführt.

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{k_B} = \sqrt{\frac{\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B}{k_B^2}} \quad (\text{Glg. 8.4-5})$$

Anschließend berechnet man für die gewünschte Temperatur den Quotienten $k_B T / \varepsilon_{AB}$ und bestimmt mittels Gleichung 8.4-6 den numerischen Wert für das Stoßintegral.

Der Zusammenhang zwischen dem Stoßintegral und dem Quotienten $k_B T / \varepsilon_{AB}$ lässt sich durch eine Summe von Exponentialfunktionen approximieren. Als Näherung erhält man Glg. 8.4-6:

$$\Omega_D = A_0 + A_1 \cdot e^{-a_1 \frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}} + A_2 \cdot e^{-a_2 \frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}} + A_3 \cdot e^{-a_3 \frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}} \quad (\text{Glg. 8.4-6})$$

mit $A_0 = 4,4450$

$$A_1 = 0,7408 \quad a_1 = 2,0706$$

$$A_2 = 0,3550 \quad a_2 = 52,7064$$

$$A_3 = 2,7059 \quad a_3 = 0,3698$$

Tab. 8.4-1: Kraftkonstanten ε/k_B und Stoßdurchmesser σ einiger Einzelkomponenten [Bae1999].

	$\frac{\varepsilon}{k_B} / \text{K}$	σ / pm
Argon	93,3	354,2
Stickstoff	71,4	379,8
Sauerstoff	106,7	346,7
Wasserstoff	59,7	282,7
Ethanol	362,6	453,0
Helium	10,2	255,1

Exemplarisch soll die Abschätzung des Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Argon ausgeführt werden.

$$\frac{\varepsilon_{\text{O}_2, \text{Ar}}}{k_B} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{O}_2} \cdot \varepsilon_{\text{Ar}}}{k_B^2}} = \sqrt{93,3\text{K} \cdot 106,7\text{K}} = 99,77\text{K} \quad (\text{Glg. 8.4-7})$$

Für $T = 630 \text{ K}$

$$\frac{k_B \cdot T}{\varepsilon_{\text{O}_2, \text{Ar}}} = \frac{630\text{K}}{99,77\text{K}} = 6,31 \quad (\text{Glg. 8.4-8})$$

Daraus folgt nach Glg. 8.4-6 ein Stoßintegral von $\Omega_D = 0,8124$.

$$\sigma_{\text{O}_2, \text{Ar}} = 0,5 \cdot (\sigma_{\text{O}_2} + \sigma_{\text{Ar}}) = 0,5 \cdot (346,7 \text{ pm} + 354,2 \text{ pm}) = 350,5 \text{ pm}$$

Der Diffusionskoeffizient ergibt sich nach Glg. 8.4-3.

$$D_{O_2,Ar} = 0,001834 \cdot \frac{\sqrt{T^3 \cdot \frac{M_{r,A} + M_{r,B}}{2 \cdot M_{r,A} \cdot M_{r,B}}}}{p \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_D}$$

$$= 0,001834 \cdot \frac{\sqrt{630^3 \cdot \frac{32+40}{2 \cdot 32 \cdot 40}}}{1 \cdot 350,5^2 \cdot 0,8124} \cdot \frac{m^2}{s} \quad (\text{Glg. 8.4-9})$$

$$D_{O_2,Ar} = 4,87 \cdot 10^{-5} \frac{m^2}{s}$$

8.4.3 Abschätzung des Stofftransports zum Katalysator im Millireaktor

In Abbildung 5.4.2.3-4e wurde eine Abschätzung durchgeführt, ob die Reaktion von Ethanol und Sauerstoff durch äußere Stofftransporteffekte beeinflusst wird.

Hierzu wurde die beobachtete effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} (Glg. 8.4-10) mit einer theoretisch berechneten maximalen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit $r_{eff,max}$ (Glg. 8.4-11) verglichen.

$$r_{eff} = \frac{\Delta \dot{n}}{m_{Kat}} = \frac{c_0 \cdot U \cdot \dot{V}}{m_{Kat}} \quad (\text{Glg. 8.4-10})$$

Mit	$\Delta \dot{n}$	Umgesetzte Stoffmenge pro Zeiteinheit	[mol s ⁻¹]
	m_{Kat}	Katalysatormasse	[kg]
	c_0	Eingangskonzentration des Gases	[mol m ⁻³]
	U	Umsatz	[%]
	\dot{V}	Volumenstrom durch den Reaktor	[m ³ s]

$$r_{eff}^{max} = k_{Gas} \cdot a \cdot c_{Gas} \quad (\text{Glg. 8.4-11})$$

Mit	k_{Gas}	Stoffübergangszahl	[m s ⁻¹]
	a	spezifische Oberfläche	[m ² m ⁻³]

Die spezifische Oberfläche des Katalysators a konnte nicht gemessen werden. Die Angabe der geometrischen Oberfläche des Bleches ergab zu geringe Werte für $r_{eff,max}$. Die REM-Aufnahmen der Katalysatoroberfläche in Abbildung 5.4.2.2-5 machen deutlich, dass die Katalysatoroberfläche größer ist. Für BET-Messungen war diese jedoch zu gering. Deshalb wurde

als Näherung die spezifische Oberfläche soweit erhöht, dass alle gemessenen r_{eff} kleiner oder gleich sind als die berechneten $r_{\text{eff,max}}$. Hierbei wurde vereinfachend angenommen, dass bei allen Messungen die spezifische Oberfläche identisch ist. Die eingesetzte spezifische Oberfläche entspricht dem vierfachen der geometrischen Oberfläche. Aus diesem Grund stellt die Rechnung keine genauen Werte dar, sondern soll verdeutlichen, bei welchen Eduktkonzentrationen am ehesten mit einer Stofftransporthemmung zu rechnen ist.

Die Stoffübergangszahl k_{Gas} lässt sich aus der Sherwood-Zahl Sh ableiten (Glg. 8.4-12).

$$k_{\text{Gas}} = \frac{Sh \cdot D_{\text{Gas}}}{l} \quad (\text{Glg. 8.4-12})$$

Mit	D_{Gas}	Diffusionskoeffizient des Gases	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
	l	charakteristische Länge	$[\text{m}]$
	Sh	Sherwood-Zahl	$[-]$

Der Diffusionskoeffizient des Gases bzw. der Gasmischung D_{Gas} wurde mit Hilfe der Hirschfelder-Gleichung (Glg. 8.4-3) ermittelt. Für die Abschätzung wurden die binären Diffusionskoeffizienten von Argon/Ethanol und Argon/Sauerstoff berechnet. Zur Berechnung der Sherwoodzahl Sh wurden die Formel für den äußeren Stofftransport an einem parallel angeströmten geraden Blech gewählt (Glg. 8.4-13) [TCh2006].

$$Sh = 0,664 \sqrt{Re} \sqrt[3]{Sc} \quad (\text{Glg. 8.4-13})$$

mit	Re	Reynolds-Zahl	$[-]$
	Sc	Schmidt-Zahl	$[-]$

Bei der Berechnung der Re - und Sc -Zahl wurde vereinfachend die kinematische Viskosität von reinem Argon eingesetzt.

8.4.4 Berechnung der Dampfdruckkurven

Die Dampfdruckkurven der zu verdampfenden Flüssigkeiten wurden über die Antoine-Gleichung (Glg. 8.4.4-1) berechnet.

$$\log_{10}(P) = A - (B / (T + C)) \quad (\text{Glg. 8.4.4-1})$$

Die jeweils eingesetzten Parameter sind in Tabelle 8.4.4-1 aufgeführt.

Tabelle 8.4.4-1: Parameter für die Antoine-Gleichung (Glg. 8.4.4-1) zur Berechnung der Dampfdruckkurven.

Stoff	Temperatur-Bereich / K	A	B	C	Quelle
Wasser	304-333	5,20389	1733,926	-39,485	[Bri1964]
Ethanol	292.8 - 366.6	5,24677	1598,67	-46,424	[Amb1970]
Methanol	288-356,8	5,20409	1581,341	-33,50	[Amb1970]
Acetaldehyd	272,9-307,5	5,18830	1637,083	22,317	[Col1950]

Essigsäure wurde über die Spritzenpumpe dosiert, da Essigsäure in der Gasphase Dimere bildet und somit über den Dampfdruck kein bekannter Stoffmengenstrom dosiert werden kann.

Der Formaldehyd konnte nur indirekt kalibriert werden. Formaldehyd gibt es käuflich nur als wässrige Formalinlösung und als festen Paraformaldehyd. Das Wasser stört bei der Kalibrierung, sodass Paraformaldehyd eingesetzt wurde. Dieses wurde als Schüttung in einem Sättiger erhitzt und mit einem Trägergasstrom durchströmt. Der Paraformaldehyd zersetzt sich mit steigender Temperatur. Mit einer konstanten Temperatur wurde konnte ein stabile Gasstrom an Formaldehyd in die Anlage gefördert werden. Um nun die Konzentration zu bestimmen, wurde der Formaldehyd mit Sauerstoff am Kupferkatalysator vollständig verbrannt und aus der CO₂-Konzentration auf die Formaldehydkonzentration geschlossen. Diese Konzentration wurde dann bei der Kalibrierung eingesetzt.

8.5 Anhang Experimenteller Teil

8.5.1 Anlagenfließbilder

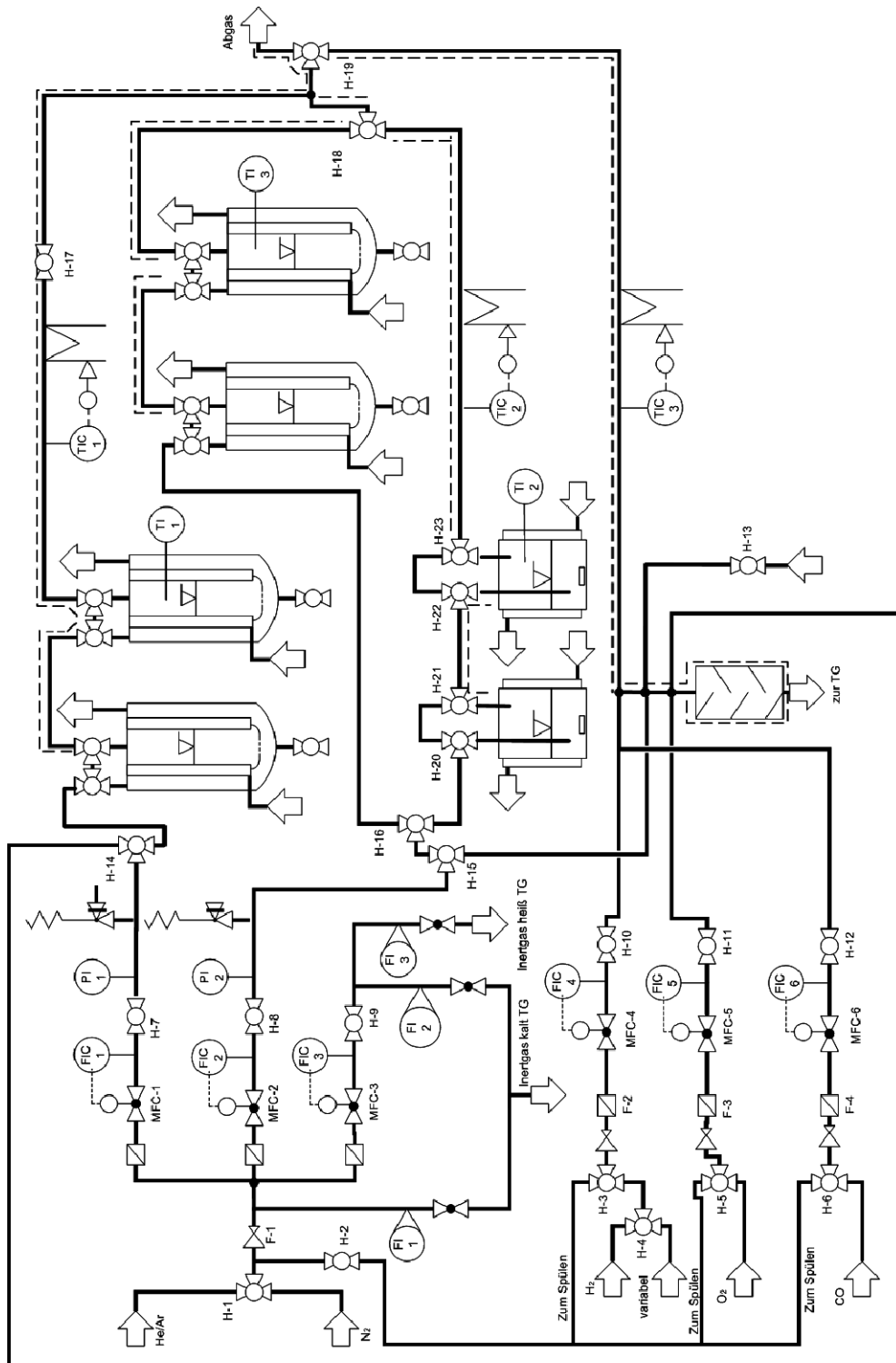


Abbildung 8.5-1: Fließbild der TG/DTA-Apparatur. Die gestrichelten Linien kennzeichnen den beheizten Bereich.

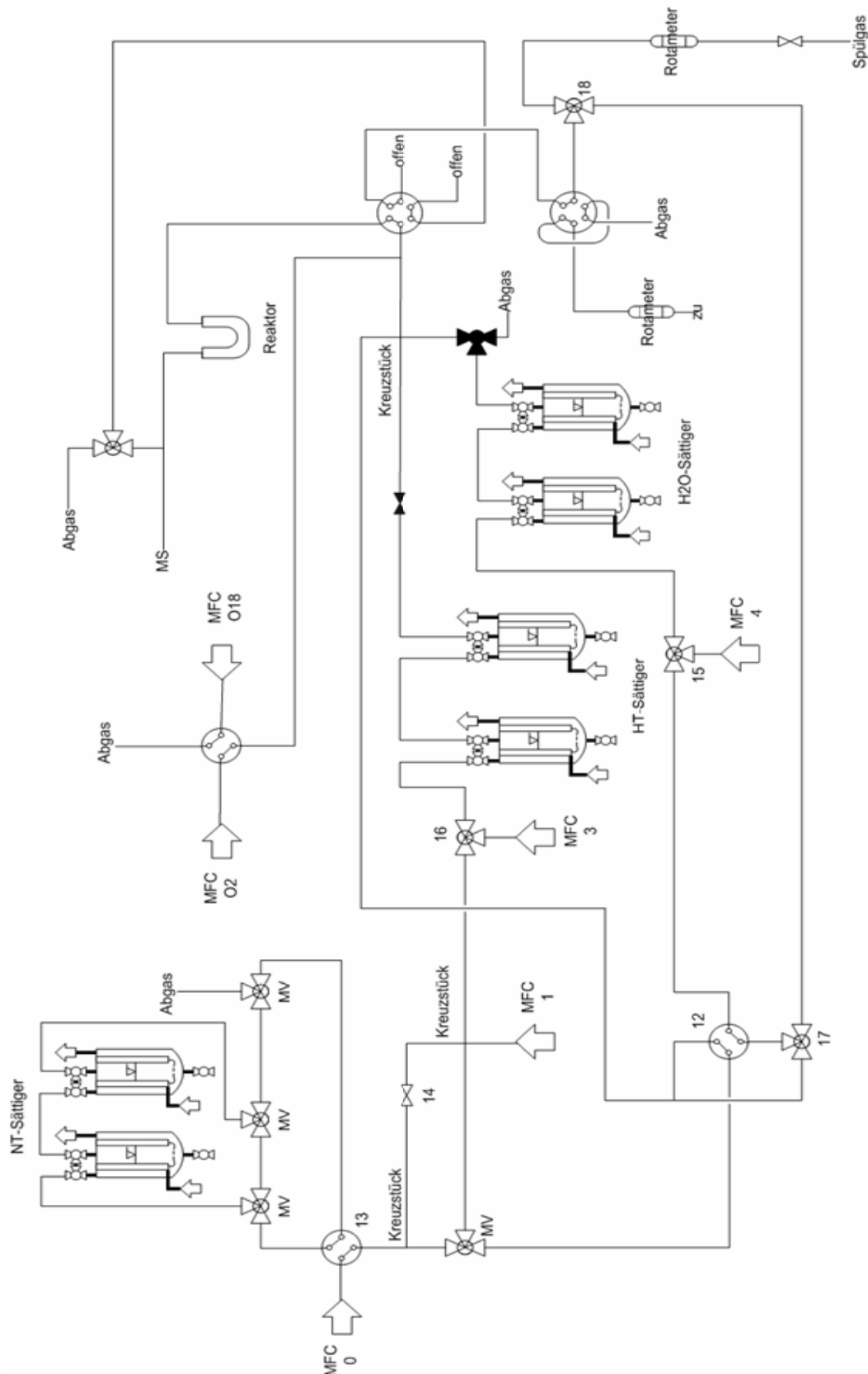


Abbildung 8.5-2: Fließbild der Millireaktor-Anlage A1. Die Rohrleitungen an den HT- und H₂O-Sättigern sind begleitbeheizt.

8.5.2 Automatisierung der neuen Anlage 2

Das Labview-Anlagenprogramm

Labview ist ein Programm, mit dem Mess-, Regel- und Steueraufgaben wie in einem Fließbild programmiert werden können. Es gibt Funktionselemente, auch VIs genannt, die miteinander über Datendröhte verbunden werden können. Die Sollwerte werden über Eingabeelemente eingegeben, dann verarbeitet und das Ergebnis über Ausgabeelemente angezeigt.

Das Hauptfenster der Anlagenprogrammierung ist in Abbildung 8.5-2 dargestellt. Alle wichtigen und oft benötigten Informationen sind auf einen Blick erkennbar. Auf der linken Seite befindet sich die Steuerung der acht MFCs. In jedem MFC sind zwei Messbereiche hinterlegt, die oben angezeigt werden. In der Mitte erfolgt die Eingabe der Soll-Werte wie Messbereich, Konversionsfaktor oder Durchfluss. Darunter werden der Ist-Wert und die maximale Kapazität des aktuellen Gases angezeigt. Oben rechts ist die Ofensteuerung angeordnet. Unten rechts befinden sich Karteikarten mit zusätzlichen Anzeigen und Konfigurationsmöglichkeiten.

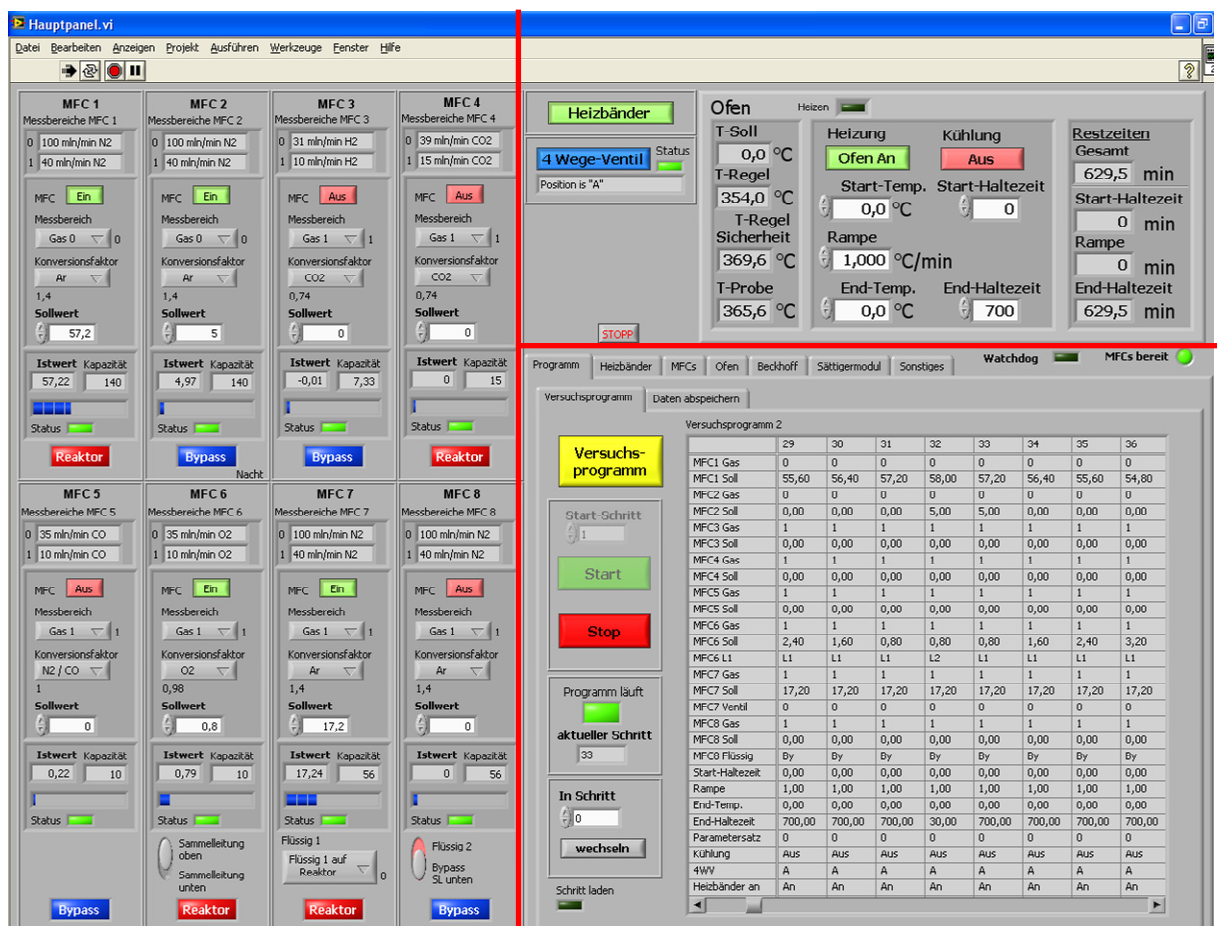


Abbildung 8.5-2: Das Hauptfenster des Labview-Anlagenprogramms. Auf der linken Seite können die MFCs und oben rechts der Ofen bedient werden. Rechts unten können über die Karteikarten die weitere Funktionen erreicht werden.

Die Funktionen im Programm sind auf viele Karteikarten verteilt, analog zu den Untermenüs. Tabelle 8.5-1 soll einen Überblick über die Karteikartenstruktur geben.

Tabelle 8.5-1: Struktur der Karteikarten-Untermenüs.

Hauptprogramm	Programm	Versuchsprogramm →
		Daten abspeichern
	Heizbänder	Sollwerte
		Istwert-Anzeige
		Istwert-Anzeige Plot
	MFCs	Konfiguration
		Istwert-Anzeige Plot
	Ofen	Konfiguration
		Istwert Plot
		Tuning
	Beckhoff	
	Sättigermodule	
	Sonstiges	Fehler
		Konfiguration
→ Versuchsprogramm	Einzel-Schritte / Versuchsprogramm importieren	
	Schritte bearbeiten	

Die Karteikarten werden im Folgenden genauer erläutert.

Programm

Hier besteht die Möglichkeit, Versuchsprogramme aufzustellen und die Ist-Werte während des Versuches abzuspeichern. Die Karteikarte ist nochmals in zwei Karteikarten unterteilt. In der ersten Karte „Versuchsprogramm“ kann ein Versuchsprogramm eingelesen, gesteuert und überwacht werden.

Unter dem Button „Versuchsprogramm“ wird ein weiteres Fenster für die Bearbeitung des Versuchsprogramms geöffnet (Abbildung 8.5-3). Im oberen Fensterbereich erfolgt die Eingabe der Sollwerte der einzelnen Schritte („Einzel-Schritte“). Bei „Versuchsprogramme importieren“ können Versuchsprogramme importiert werden. Damit wird es ermöglicht, über „Schritte bearbeiten“ → „einfügen“ oder „ans Ende anhängen“ ein Versuchsprogramm aus mehreren vorgefertigten Versuchsteilen zusammenzusetzen, was besonders vorteilhaft ist, wenn sich Programmteile mehrfach wiederholen. Bei „Schritte bearbeiten“ kann das Versuchsprogramm erstellt werden, d. h. es können Schritte eingefügt, editiert, gelöscht und sortiert werden. Abschließend kann das Versuchsprogramm abgespeichert werden. Über „Versuchsprogramm übernehmen und schließen“ wird das Fenster geschlossen und das Programm ins Hauptfenster übernommen.

In der zweiten Karte „Daten abspeichern“ können alle Temperaturen und MFC-Istwerte zum Mitprotokollieren ausgewählt werden.

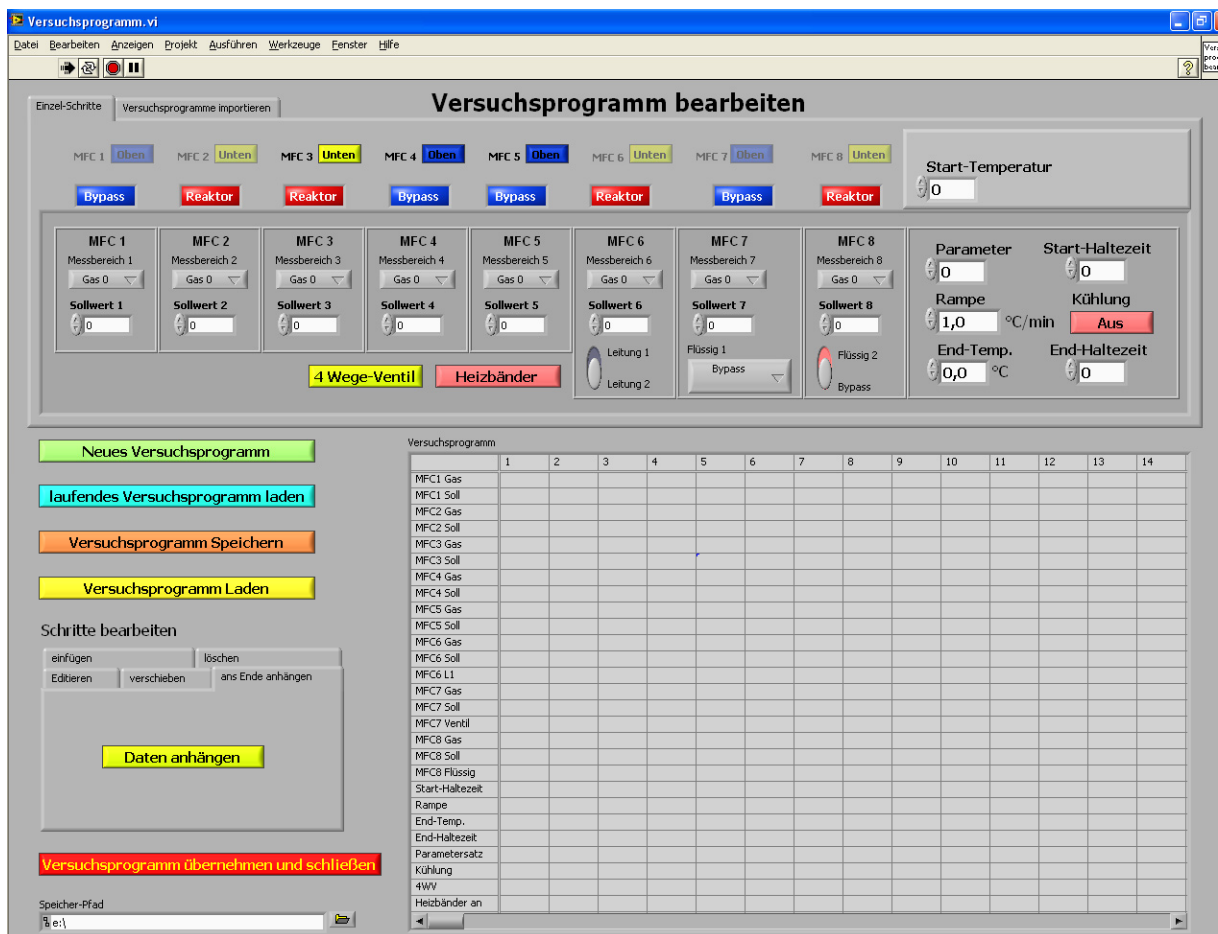


Abbildung 8.5-3: Das Fenster zum Bearbeiten des Versuchsprogrammes. Im oberen Bereich werden die Versuchsschritte editiert. Links können Versuchsprogramme geladen und gespeichert sowie Versuchsschritte eingefügt, gelöscht und sortiert werden. Recht unten werden die Versuchsschritte angezeigt.

Heizbänder

Unter dieser Karteikarte befinden sich drei Unterkarten. In der Karte „Sollwerte“ werden die Heizbänder konfiguriert. Dort erfolgt u.a. die Eingabe der Soll- und Sicherheitstemperaturen sowie der Regelparameter. In den beiden anderen Unterkarten sind die Istwerte numerisch und graphisch zu sehen.

MFCs

Unter dieser Karteikarte können zum einen die MFCs konfiguriert und zum anderen die Istwerte graphisch angezeigt werden. Bei der Konfiguration müssen die Konversionsfaktoren der kalibrierten Gase angegeben werden. Weiter ist eine lineare Korrektur der Kalibration möglich. Hier muss auch eingestellt werden, an welcher Sammelleitung die variablen MFCs angeschlossen sind.

Ofen

Hier gibt es drei Unterkarten. In der Konfiguration werden die Regelparameter ausgewählt, wobei in Abhängigkeit vom Reaktor oder der Aufgabe unterschiedliche PID-Parametersätze abgespeichert werden können. Weiter gibt es eine graphische Ausgabe der Ofentemperaturen. Unter „Tuning“ besteht die Möglichkeit die PID-Parameter des Ofens automatisch oder manuell über Stellsprünge zu ermitteln. Mit dem Knopf „Externe Heizungssteuerung“ lässt sich die Heizungssteuerung und -regelung im Programm deaktivieren. Die Heizungssteuerung muss dann durch ein weiteres Programm erfolgen. Diese Möglichkeit ist für Langzeitversuche von mehreren Tagen bis Wochen gedacht, da die Stabilität des Flow-DDE-Servers von Bronkhorst Probleme bereitete und zum Programmstillstand führte.

Beckhoff

Hier sind in einer Tabelle alle Thermoelemente und deren Anschlussstellen am Beckhoff-Modul eingetragen. Die Tabelle dient nur zur Information.

Sättigermodul

Hier werden die Temperaturen von den Sättigern und den beheizten Ventilen angezeigt.

Sonstiges

Unter der Karteikarte „Fehler“ befinden sich die Statusanzeigen der Beckhoff-Komponenten sowie die aktuellen Zykluszeiten und deren Verspätungen.

Unter der Karteikarte „Konfiguration“ befindet sich ein Schaltknopf, mit dem die aktuellen Sollwerte als Standard gespeichert und mit dem nächsten Programmstart aufgerufen werden können.

Beim Beenden speichert das Programm automatisch die letzten Sollwerte, welche beim Programmstart erneut geladen werden können.

8.6 Die experimentellen Ergebnisse

8.6.1 Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Wasserstoff

TG-Temperaturvariation

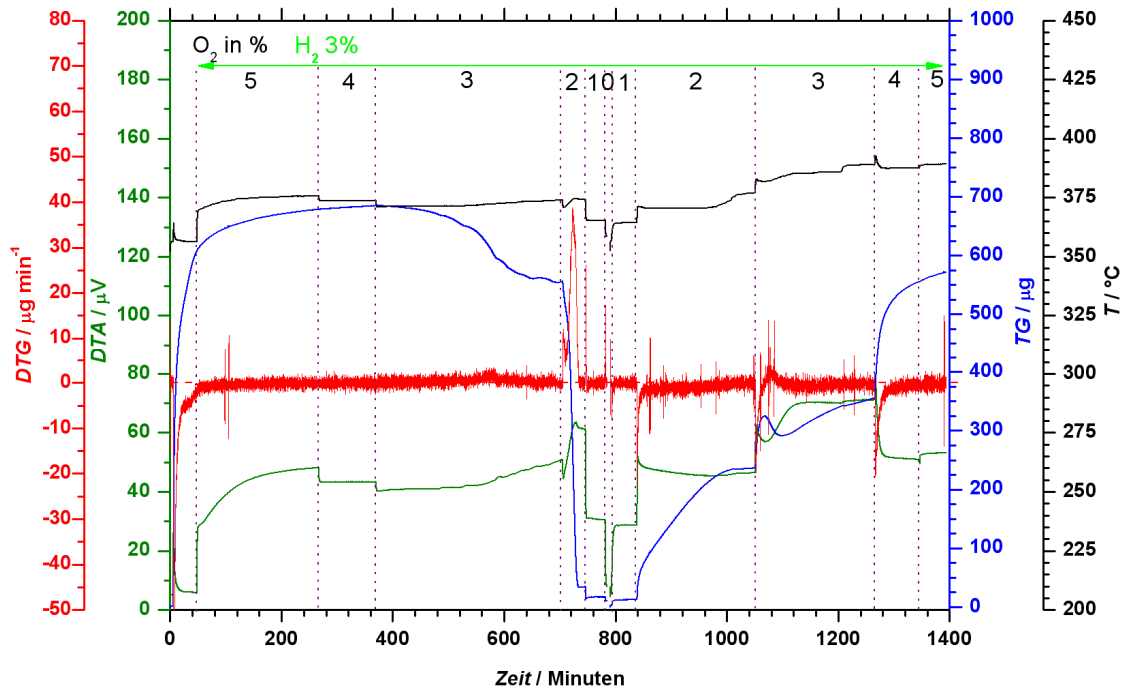


Abbildung 8.6.1-1: Thermogramm eines konzentrationsprogrammierten Versuchs an Kupfergrieß. Nach einer 40 minütigen Oxidation mit 6 % (LL^{-1}) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 5 % (LL^{-1}) Sauerstoff und 4 % (LL^{-1}) Wasserstoff geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % (LL^{-1}) geändert. Einwaage: 7,5 mg (Kupfer, mesh 40), Volumenstrom: 100 ml min^{-1} (STP), Temperatur: 355°C .

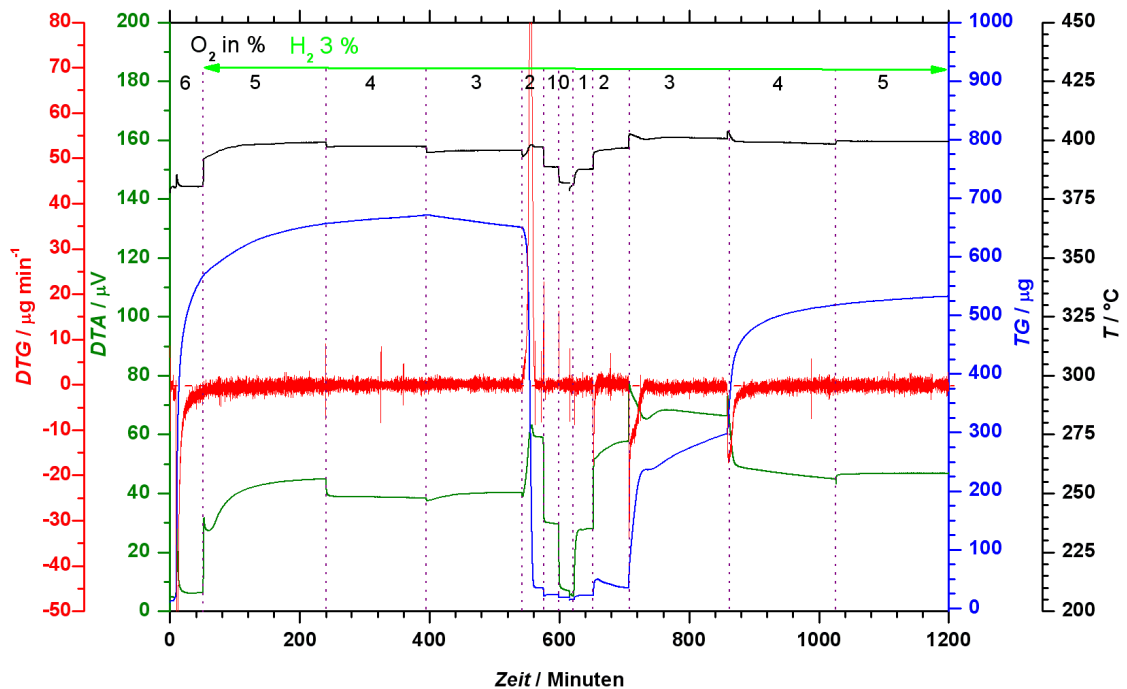


Abbildung 8.6.1-2: Thermogramm eines konzentrationsprogrammierten Versuchs an Kupfergrieß. Nach einer 40 minütigen Oxidation mit 6 % (LL^{-1}) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 5 % (LL^{-1}) Sauerstoff und 3 % (LL^{-1}) Wasserstoff geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % (LL^{-1}) geändert. Einwaage: 7,5 mg (Kupfer, mesh 40), Volumenstrom: 100 ml min^{-1} (STP), Temperatur: 380°C .

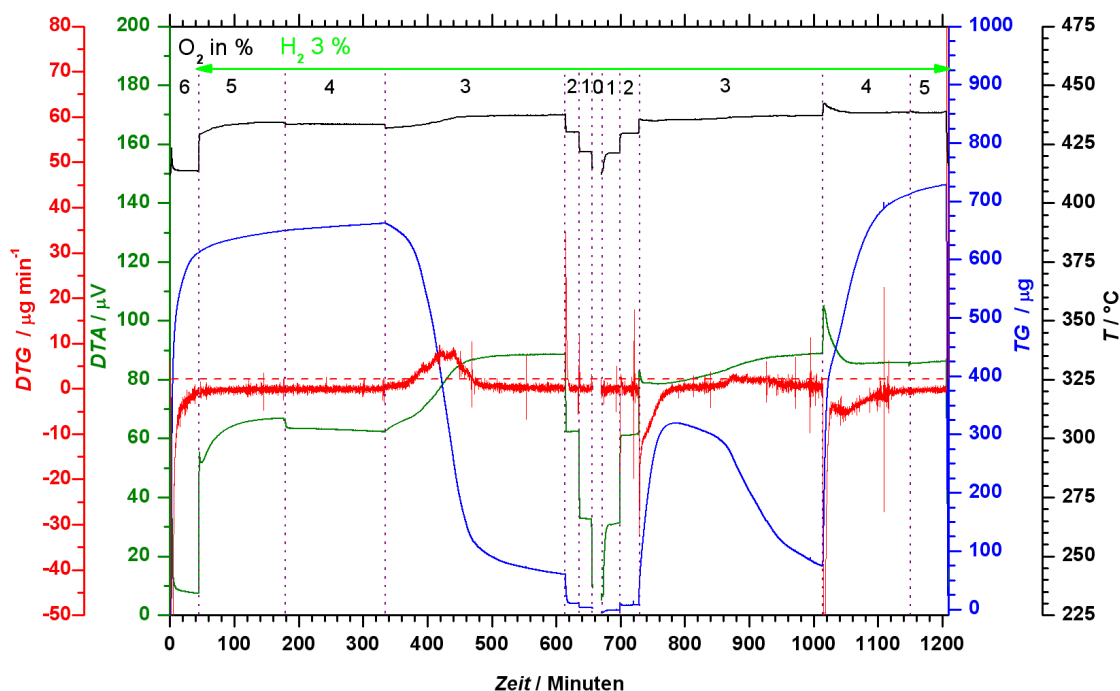


Abbildung 8.6.1-3: Thermogramm eines konzentrationprogrammierten Versuchs an Kupfergrieß. Nach einer 40 minütigen Oxidation mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 5 % (LL⁻¹) Sauerstoff und 3 % (LL⁻¹) Wasserstoff geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % (LL⁻¹) geändert. Einwaage: 7,5 mg (Kupfer, mesh 40), Volumenstrom: 100 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 410 °C.

TG-Temperaturvariation in Anwesenheit von Wasser

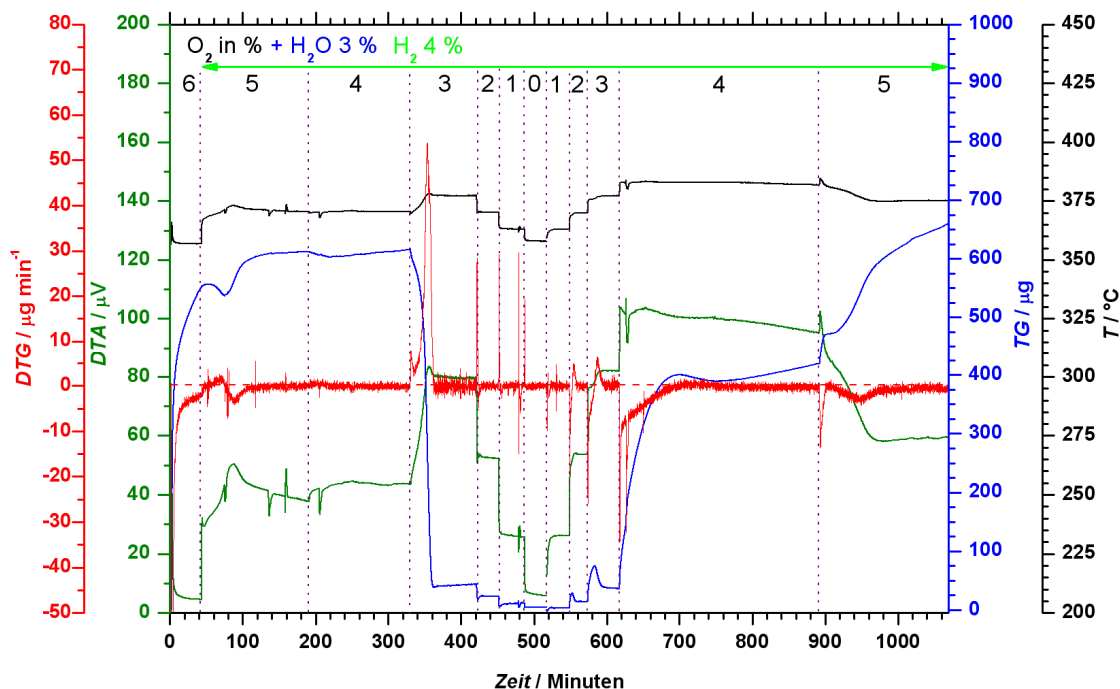


Abbildung 8.6.1-4: Thermogramm eines CP-Versuchs an Kupfergrieß mit 3 % (LL⁻¹) Wasser. Nach einer 40 minütigen Oxidation mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 5 % (LL⁻¹) Sauerstoff und 4 % (LL⁻¹) Wasserstoff geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % (LL⁻¹) geändert. Einwaage: 7,5 mg (Kupfer, mesh 40), Volumenstrom: 100 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 355 °C.

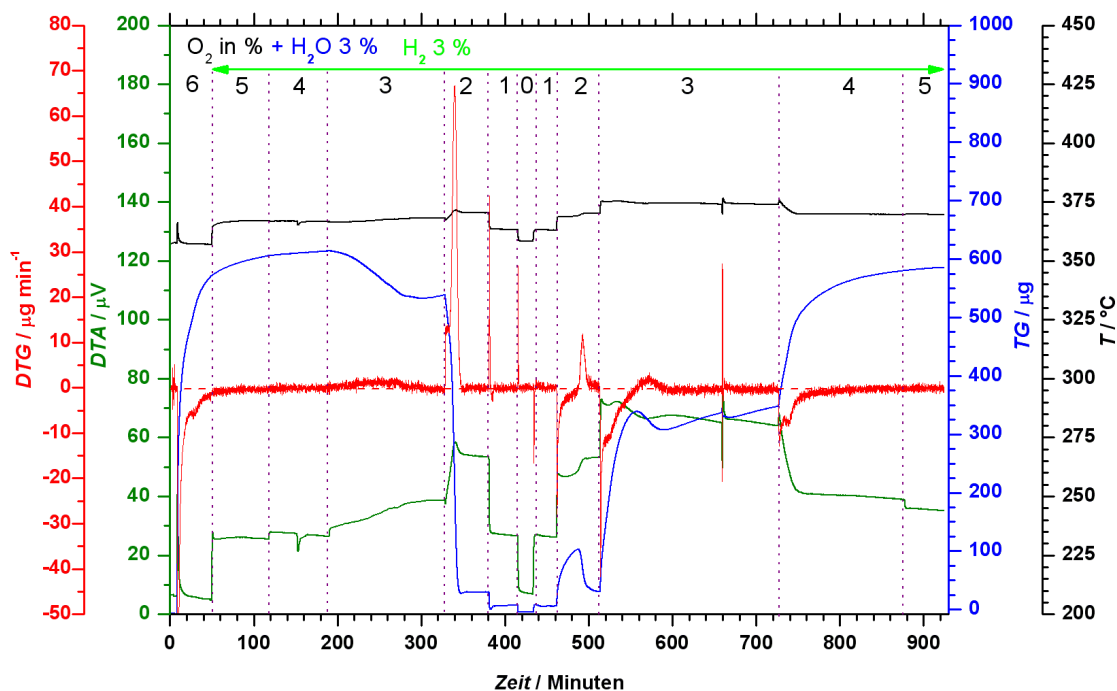


Abbildung 8.6.1-5: Thermogramm eines CP-Versuchs an Kupfergrieß mit 3 % (L^{-1}) Wasser. Nach einer 40 minütigen Oxidation mit 6 % (L^{-1}) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 5 % (L^{-1}) Sauerstoff und 3 % (L^{-1}) Wasserstoff geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % (L^{-1}) geändert. Einwaage: 7,5 mg (Kupfer, mesh 40), Volumenstrom: 100 ml min^{-1} (STP), Temperatur: $355 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

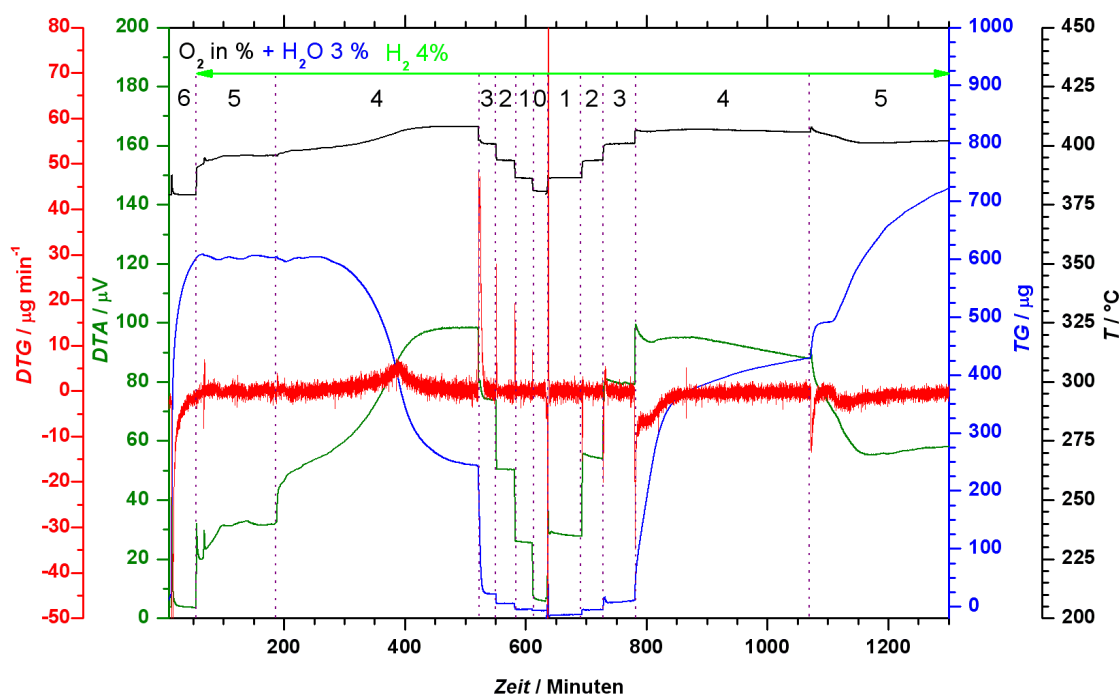


Abbildung 8.6.1-6: Thermogramm eines CP-Versuchs an Kupfergrieß mit 3 % (L^{-1}) Wasser. Nach einer 40 minütigen Oxidation mit 6 % (L^{-1}) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 5 % (L^{-1}) Sauerstoff und 4 % (L^{-1}) Wasserstoff geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % (L^{-1}) geändert. Einwaage: 7,5 mg (Kupfer, mesh 40), Volumenstrom: 100 ml min^{-1} (STP), Temperatur: $380 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

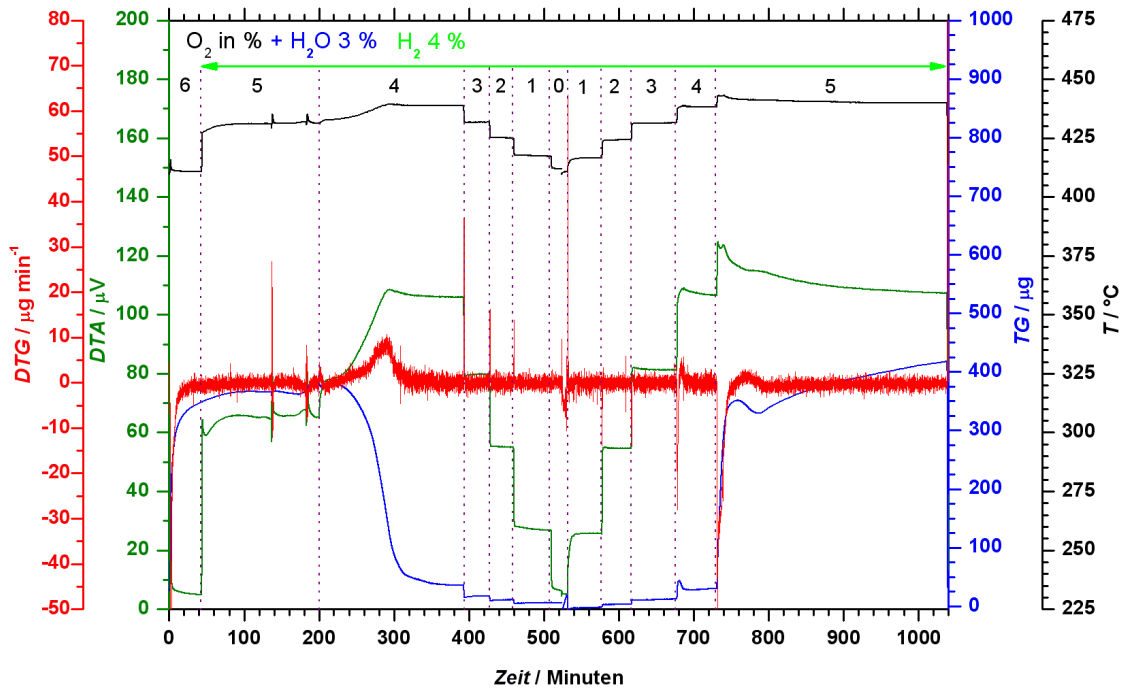


Abbildung 8.6.1-7: Thermogramm eines CP-Versuchs an Kupfergrieß mit 3 % (LL⁻¹) Wasser. Nach einer 40 minütigen Oxidation mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 5 % (LL⁻¹) Sauerstoff und 4 % (LL⁻¹) Wasserstoff geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % (LL⁻¹) geändert. Einwaage: 7,5 mg (Kupfer, mesh 40), Volumenstrom: 100 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 410 °C.

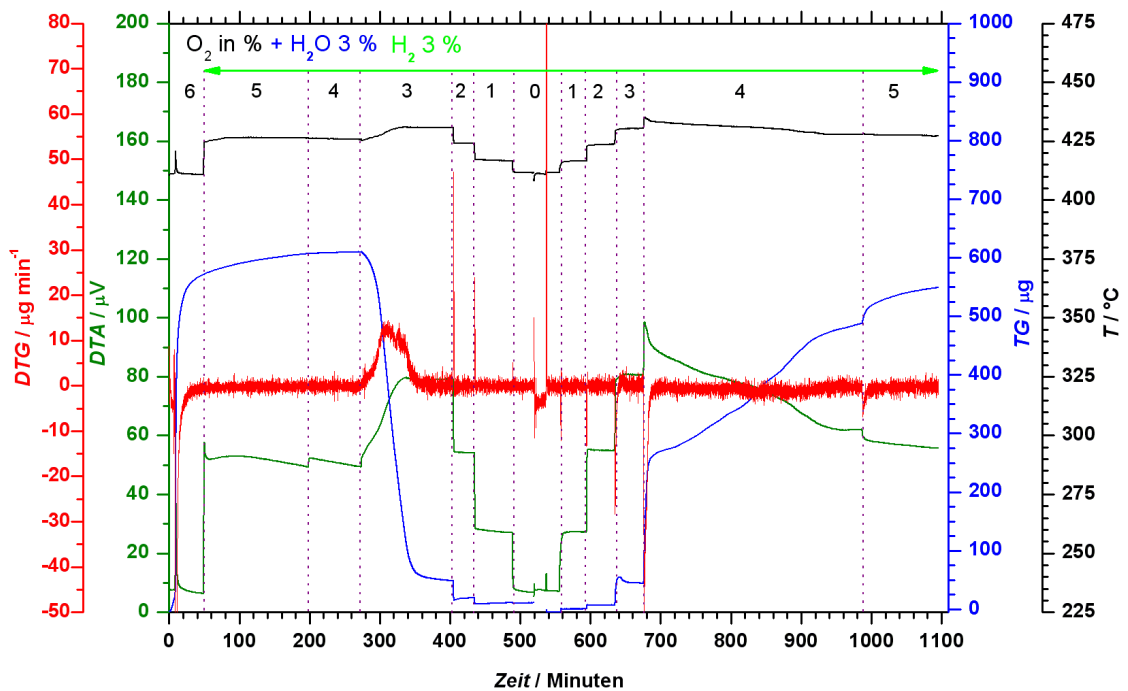


Abbildung 8.6.1-6: Thermogramm eines CP-Versuchs an Kupfergrieß mit 3 % (LL⁻¹) Wasser. Nach einer 40 minütigen Oxidation mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 5 % (LL⁻¹) Sauerstoff und 3 % (LL⁻¹) Wasserstoff geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % (LL⁻¹) geändert. Einwaage: 7,5 mg (Kupfer, mesh 40), Volumenstrom: 100 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 410 °C.

8.6.2 Das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/Ethanol

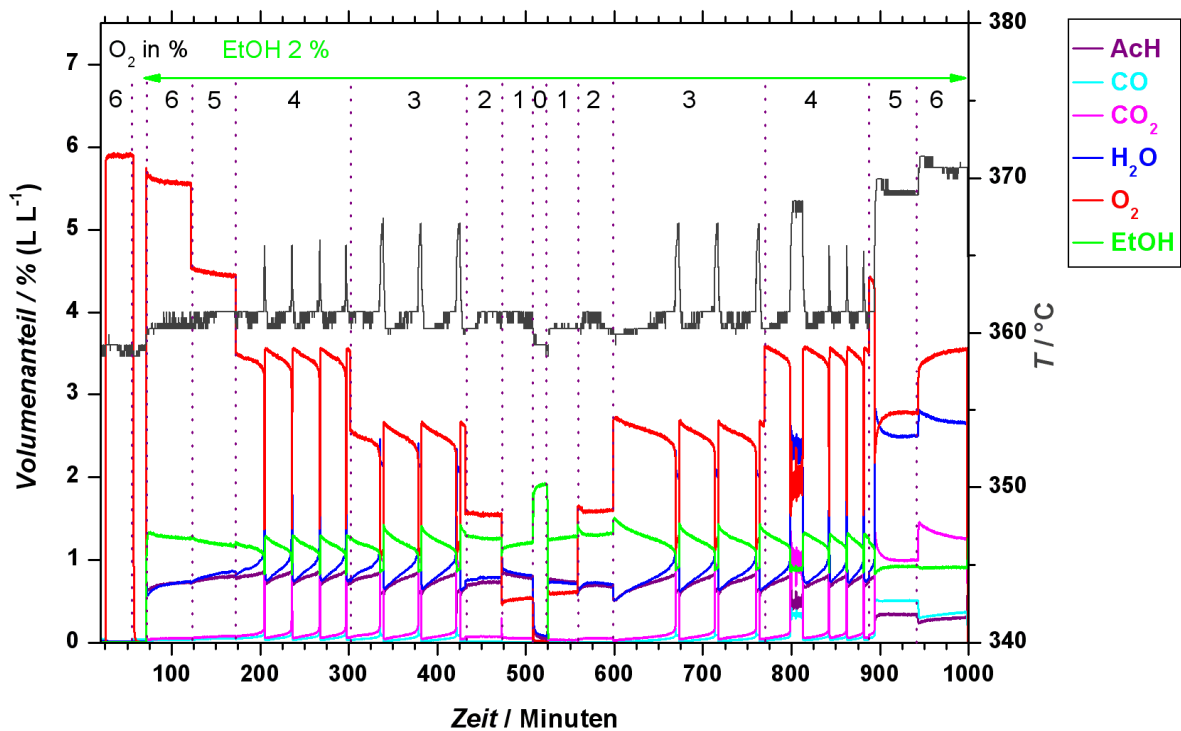


Abbildung 8.6.2-1: Volumenanteilsprofil eines Konzentrationsprogrammierten Versuchs am Kupfer. Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff und 2 % (L L^{-1}) Ethanol geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % geändert. Einwaage: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min^{-1} (STP), Temperatur: 360°C .

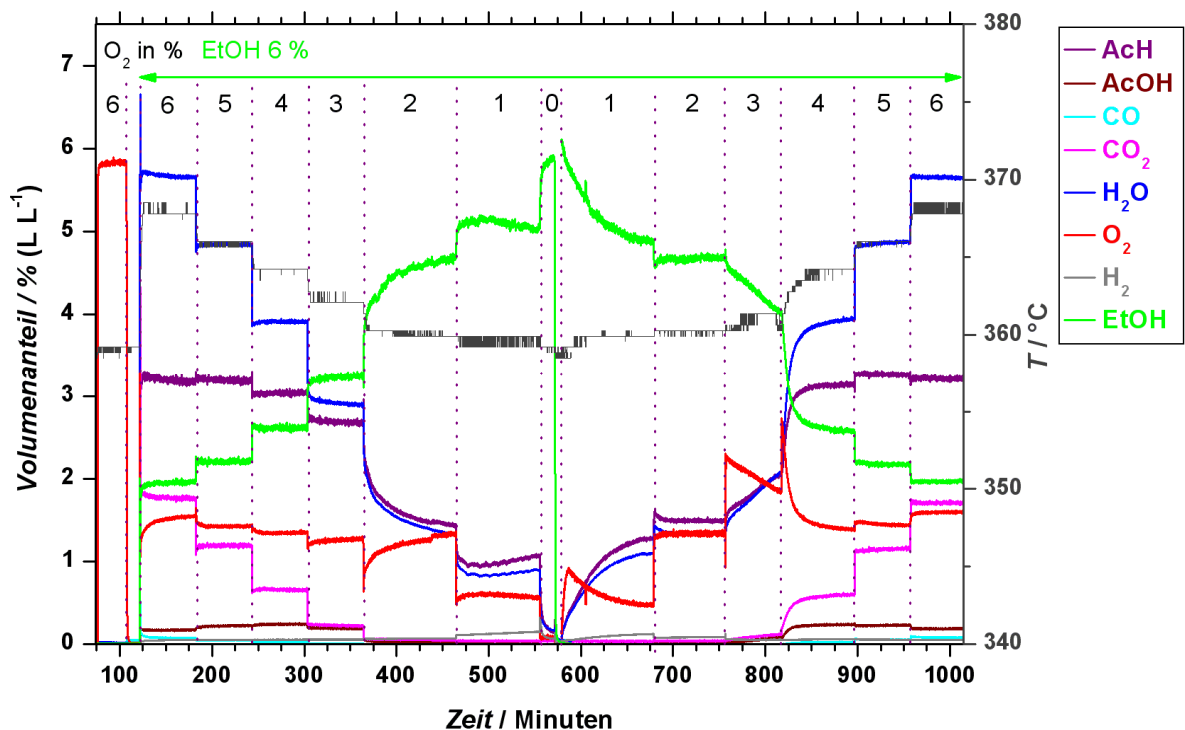


Abbildung 8.6.2-2: Volumenanteilsprofil eines Konzentrationsprogrammierten Versuchs am Kupfer. Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff und 6 % (L L^{-1}) Ethanol geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % geändert. Einwaage: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 40 ml min^{-1} (STP), Temperatur: 360°C .

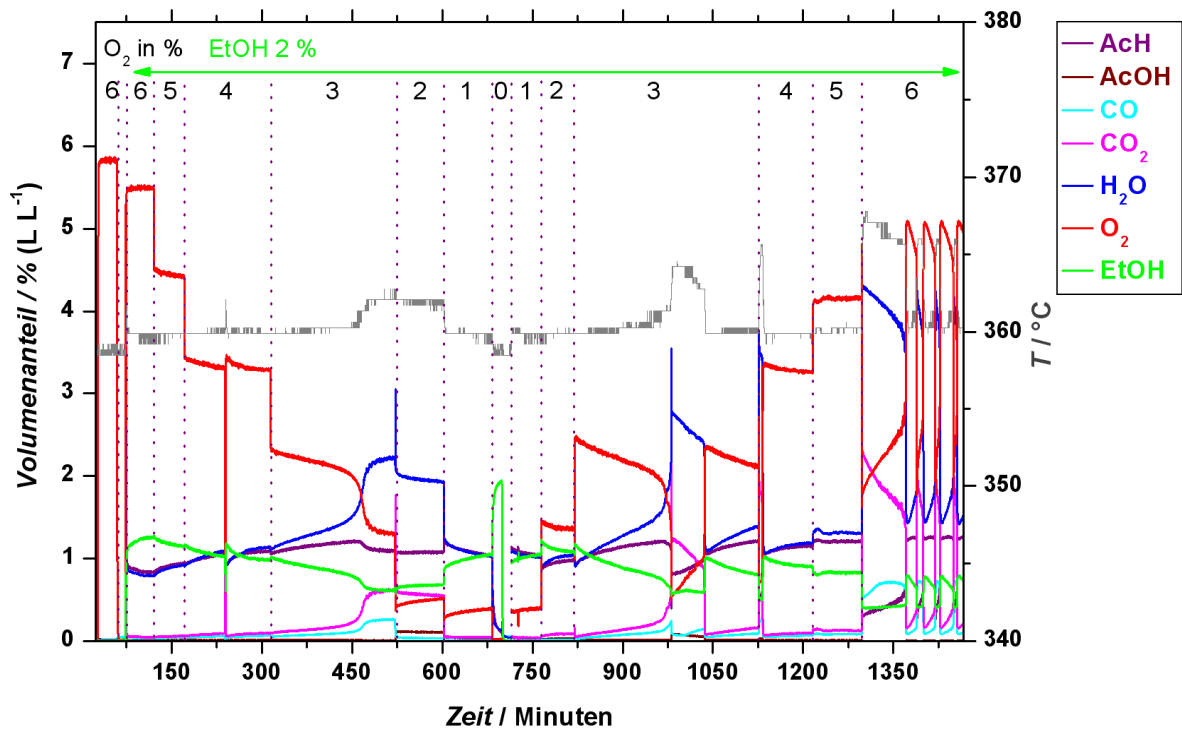


Abbildung 8.6.2-3: Volumenanteilsprofil eines konzentrationenprogrammierten Versuchs am Kupfer. Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff und 2 % (L L⁻¹) Ethanol geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % geändert. Einwaage: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 40 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360 °C.

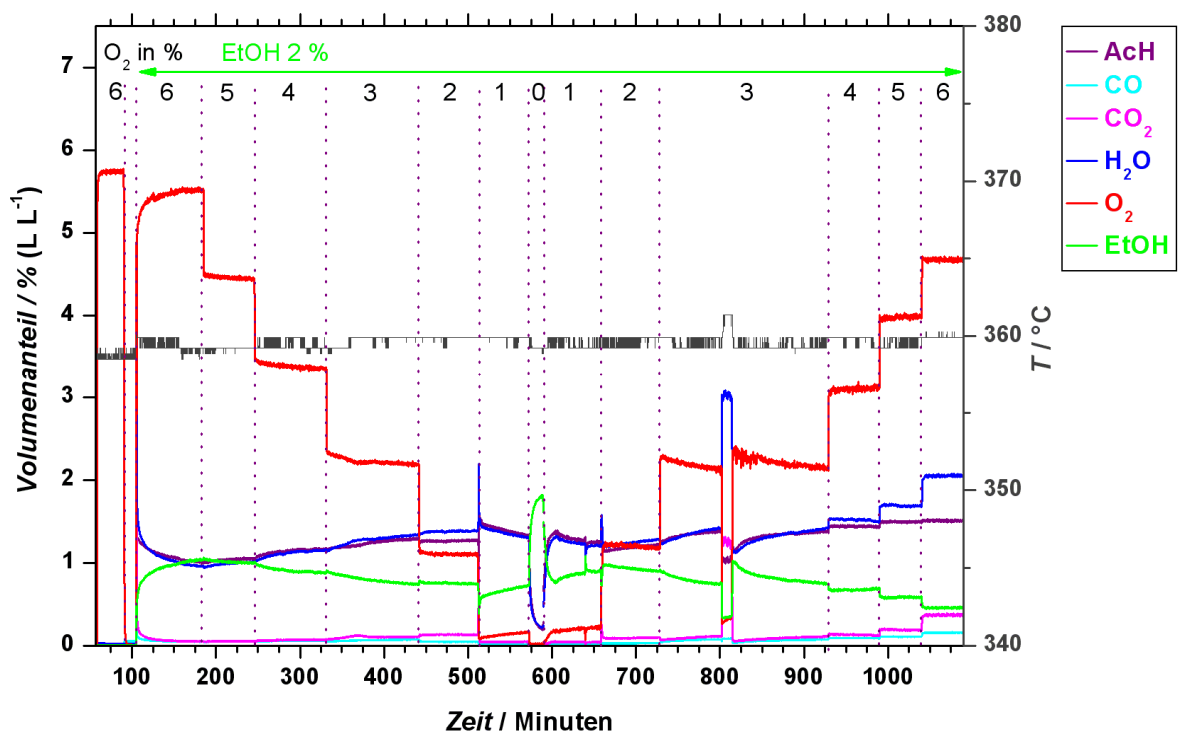


Abbildung 8.6.2-4: Volumenanteilsprofil eines konzentrationenprogrammierten Versuchs am Kupfer. Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 6 % (L L⁻¹) Sauerstoff und 2 % (L L⁻¹) Ethanol geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % geändert. Einwaage: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360 °C.

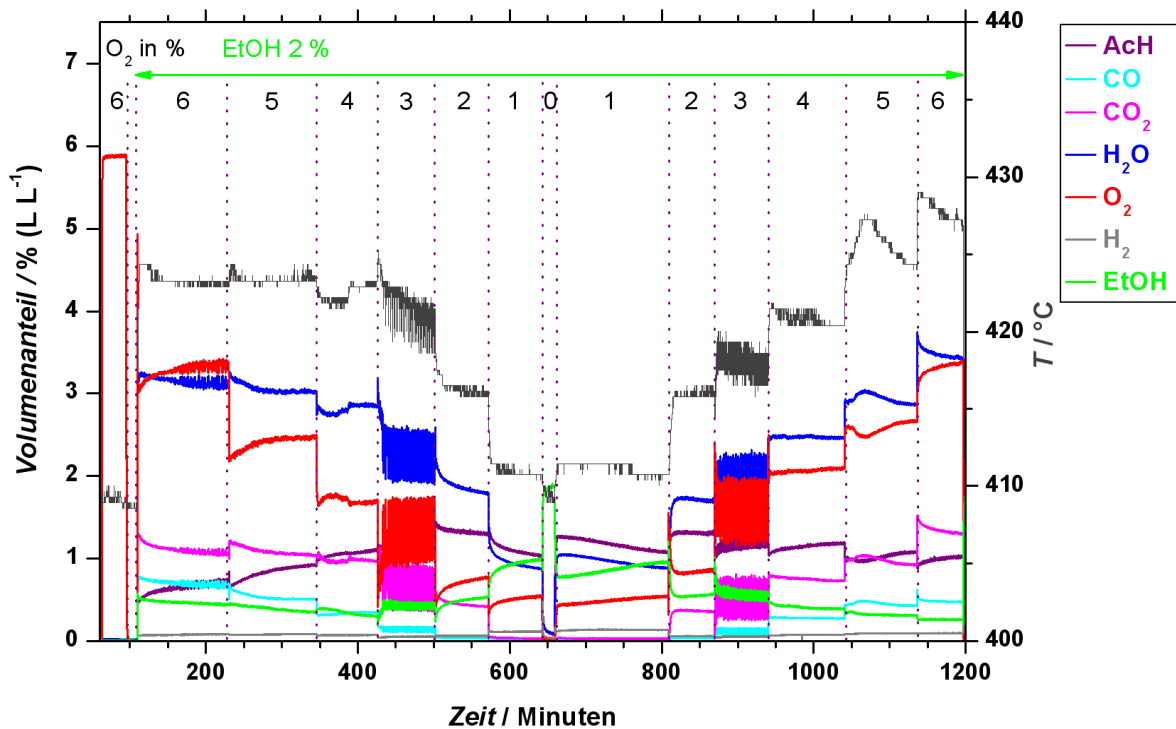


Abbildung 8.6.2-5: Volumenanteilsprofil eines Konzentrationsprogrammierten Versuchs am Kupfer. Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (LL³) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 6 % (LL³) Sauerstoff und 2 % (LL³) Ethanol geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % geändert. Einwaage: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 410 °C.

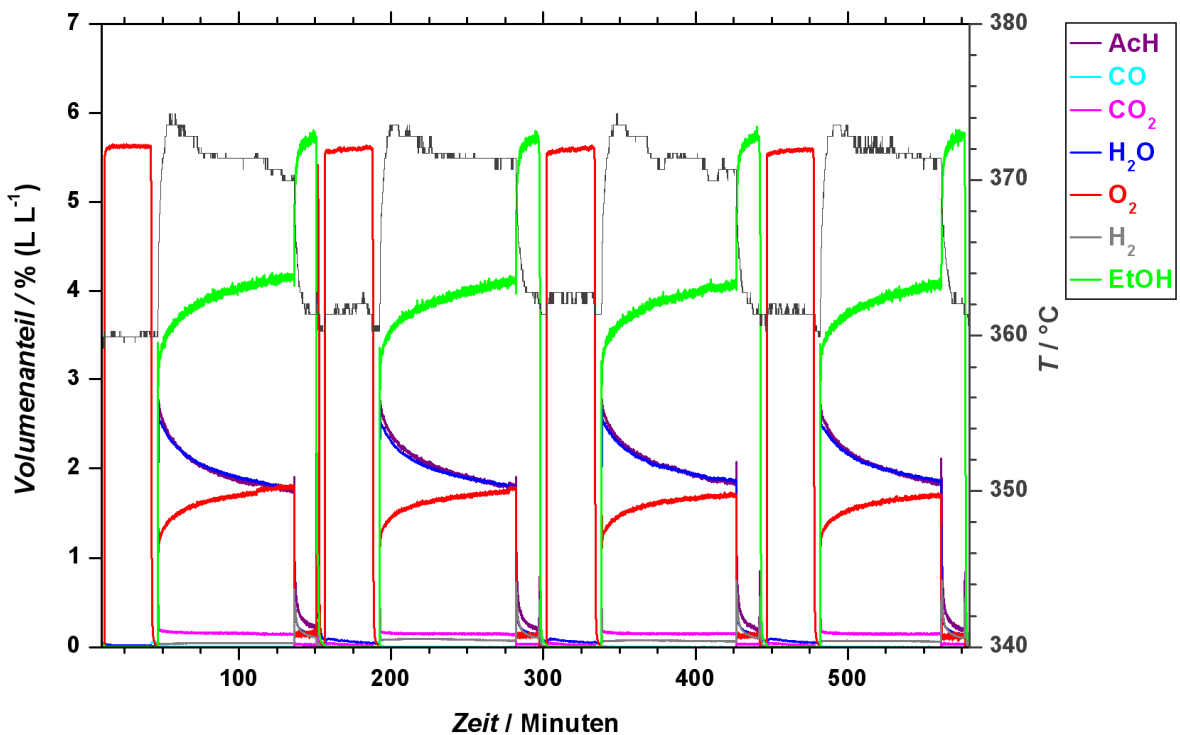


Abbildung 8.6.2-6: Volumenanteilsprofil einer Katalysator-Aktivierung. Jeder Zyklus besteht aus einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (LL³) Sauerstoff, einer Reaktionsphase mit 3 % (LL³) Sauerstoff und 6 % (LL³) Ethanol, sowie einer 15 minütigen Reduktion mit 6 % (LL³) Ethanol. Einwaage: 24,8 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360 °C.

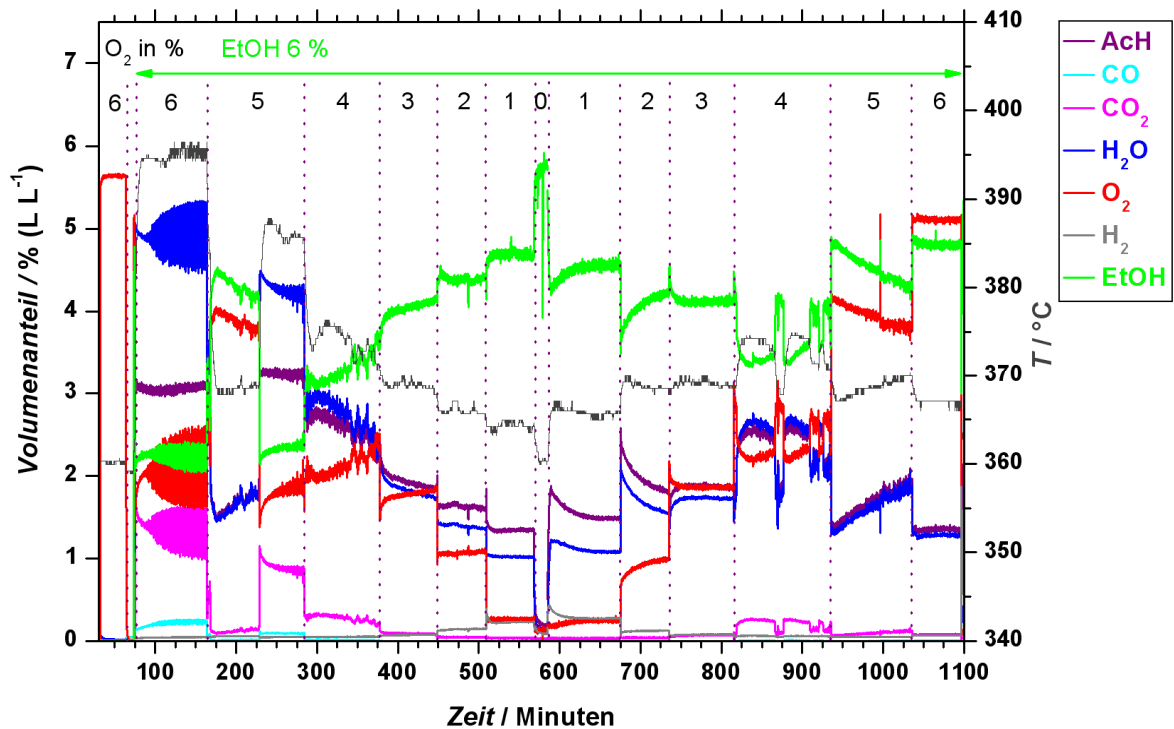


Abbildung 8.6.2-7: Volumenanteilsprofil eines konzentrationsprogrammierten Versuchs am Kupfer. Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff und 6 % (LL⁻¹) Ethanol geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % geändert. Einwaage: 24,8 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360 °C.

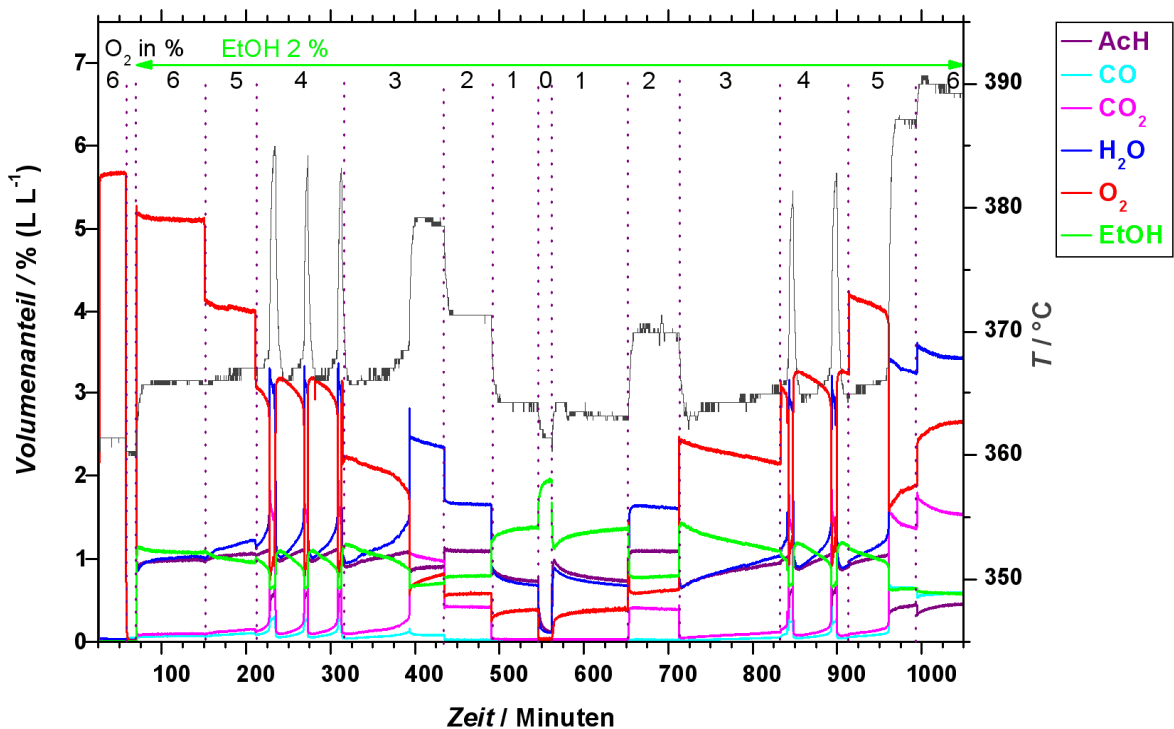


Abbildung 8.6.2-8: Volumenanteilsprofil eines konzentrationsprogrammierten Versuchs am Kupfer. Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff und 2 % (LL⁻¹) Ethanol geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % geändert. Einwaage: 24,8 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360 °C.

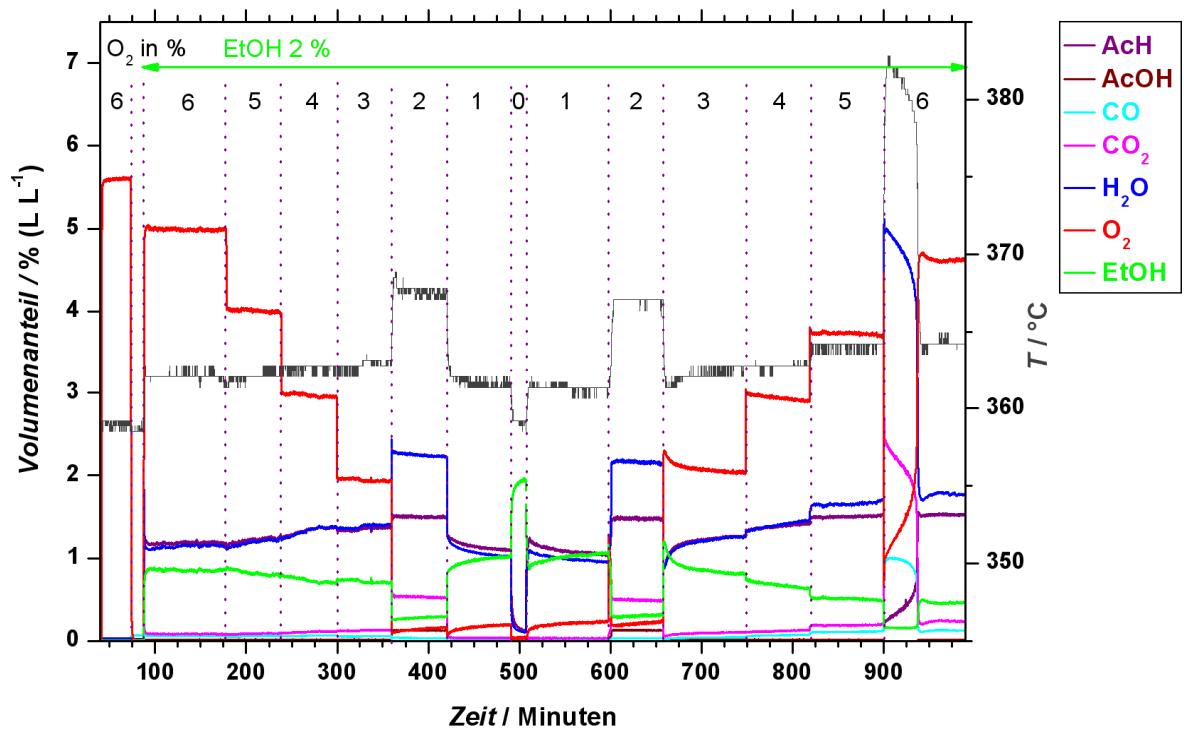


Abbildung 8.6.2-9: Volumenanteilsprofil eines konzentrationsprogrammierten Versuchs am Kupfer. Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff und 2 % (LL⁻¹) Ethanol geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % geändert. Einwaage: 50 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 360 °C.

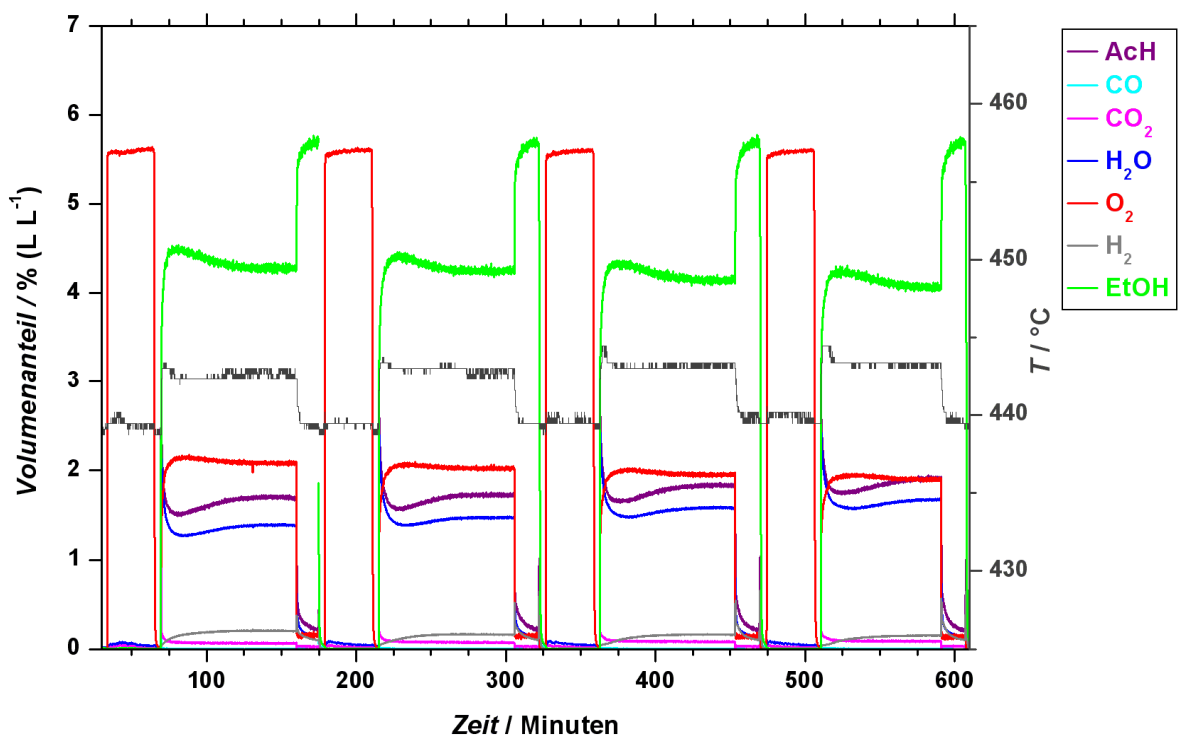


Abbildung 8.6.2-10: Volumenanteilsprofil einer Katalysator-Aktivierung. Jeder Zyklus besteht aus einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (LL⁻¹) Sauerstoff, einer Reaktionsphase mit 3 % (LL⁻¹) Sauerstoff und 6 % (LL⁻¹) Ethanol, sowie einer 15 minütigen Reduktion mit 6 % (LL⁻¹) Ethanol. Einwaage: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min⁻¹ (STP), Temperatur: 440 °C.

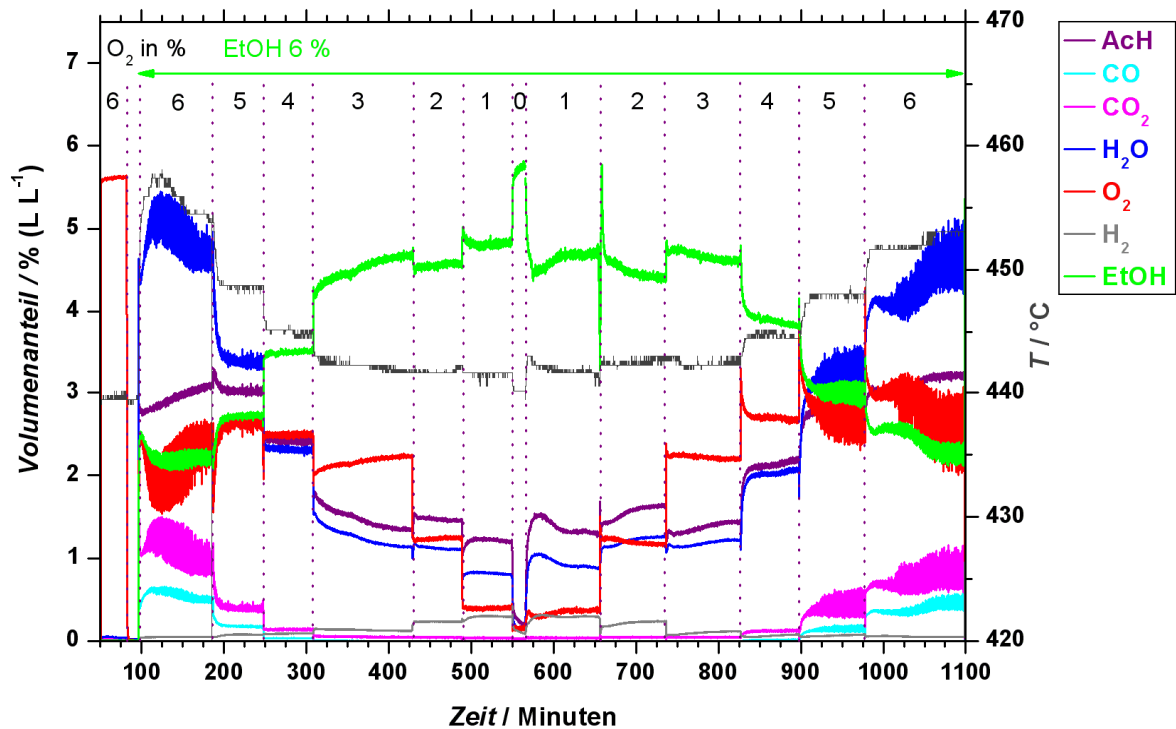


Abbildung 8.6.2-11: Volumenanteilsprofil eines konzentrationprogrammierten Versuchs am Kupfer. Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff und 6 % (L L^{-1}) Ethanol geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % geändert. Einwaage: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min^{-1} (STP), Temperatur: $440 ^\circ\text{C}$.

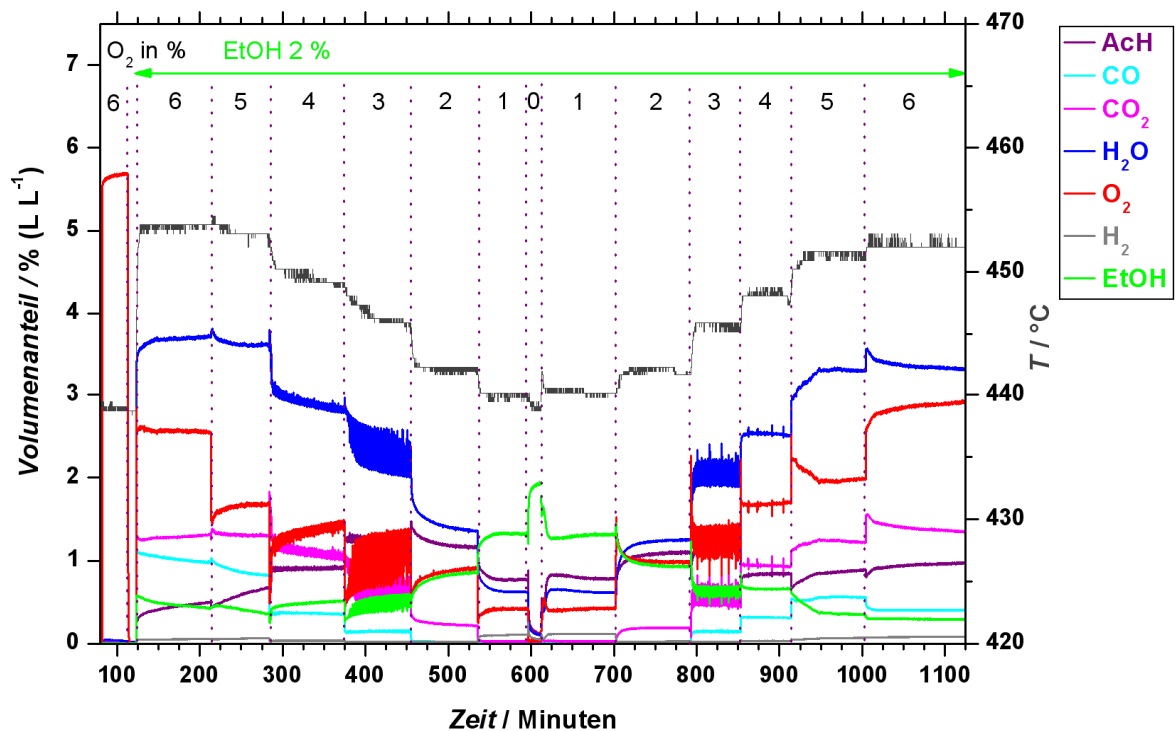


Abbildung 8.6.2-12: Volumenanteilsprofil eines konzentrationprogrammierten Versuchs am Kupfer. Nach einer 30 minütigen Oxidation mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff wurde auf Reaktionsgas mit 6 % (L L^{-1}) Sauerstoff und 2 % (L L^{-1}) Ethanol geschaltet. Die Konzentration von Sauerstoff wurde sprunghaft um 1 % geändert. Einwaage: 12,4 mg (Kupferblech), Volumenstrom: 80 ml min^{-1} (STP), Temperatur: $440 ^\circ\text{C}$.

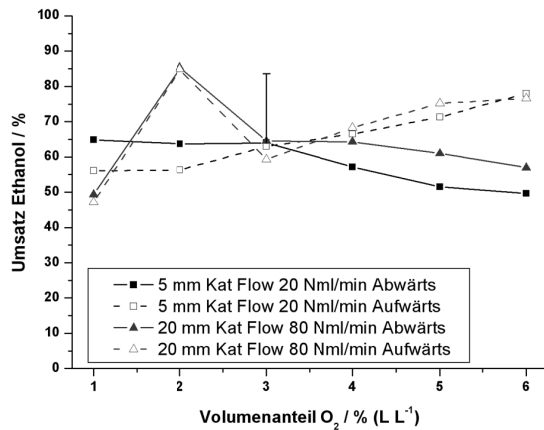


Abbildung 8.6.2-13a: Vergleich der relativen Ethanol-Umsätze bei einer Katalysatorbelastung von $1,6 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP) mg}_{\text{(Kat)}}^{-1}$. Ethanol-Volumenanteil = $2 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$, $360 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

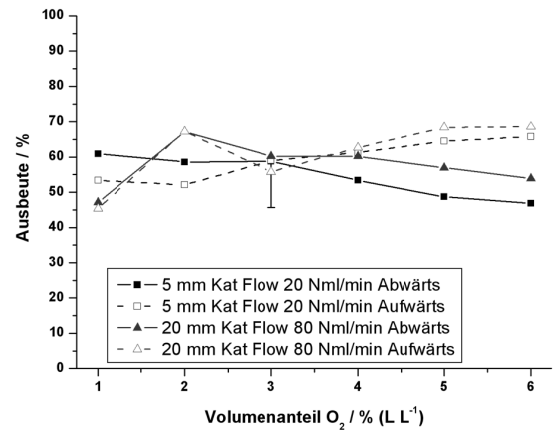


Abbildung 8.6.2-13b: Vergleich der relativen Ausbeuten bei einer Katalysatorbelastung von $1,6 \text{ ml min}^{-1} \text{ (STP) mg}_{\text{(Kat)}}^{-1}$. Ethanol-Volumenanteil = $2 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$, $360 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

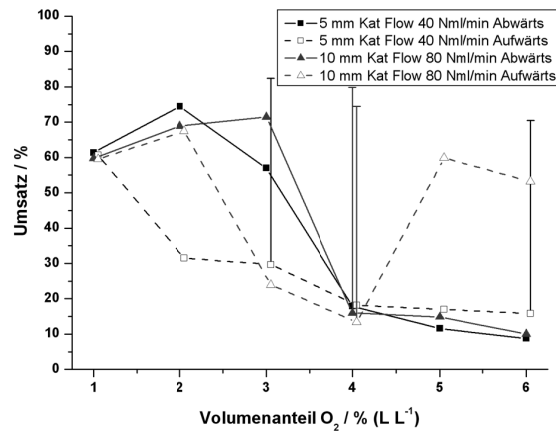


Abbildung 8.6.2-14a: Vergleich der Sauerstoff-Umsätze bei einer Gasbelastung von $8 \text{ ml/min pro mm Kat.}$ Ethanol-Volumenanteil = $2 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$, $360 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

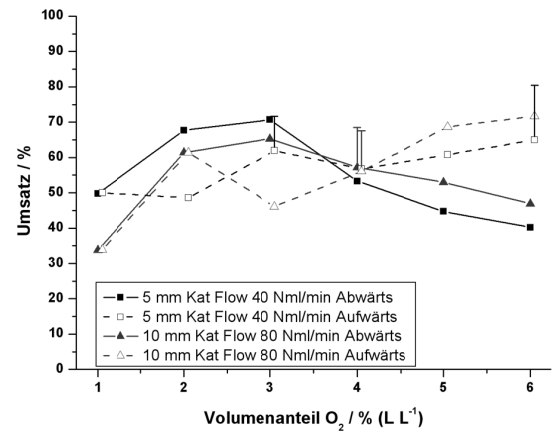


Abbildung 8.6.2-14b: Vergleich der Ethanol-Umsätze bei einer Gasbelastung von $8 \text{ ml/min pro mm Kat.}$ Ethanol-volumenanteil = $2 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$, $360 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

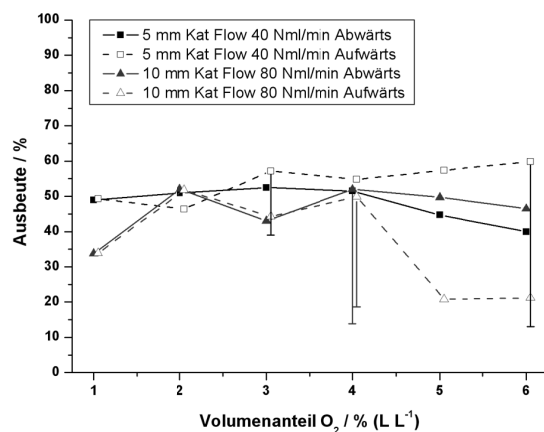


Abbildung 8.6.2-14c: Vergleich der Ausbeuten bei einer Gasbelastung von $8 \text{ ml/min pro mm Kat.}$ Ethanol-volumenanteil = $2 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$, $360 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

8.7 Implementierung des Katalyse-Systems in Presto

In diesem Kapitel wird näher erläutert, wie das Katalyse-System Kupfer/Sauerstoff/ Wasserstoff in Presto Kinetics® (Version 2.24.10) implementiert wurde. Es wird beschrieben, welche Einstellungen, Werte und Interpreter-Files für dieses System eingesetzt wurden. Die Eingabemöglichkeiten sind in Presto thematisch in Karteikarten angeordnet, welche im Folgenden aufgeführt werden.

Optionen

Hier werden die Simulationsdauer, die Einheiten, die Rechengenauigkeit und Stoppzeiten angegeben. Die Einheiten basieren auf dem SI-System (s, m³, kg, Aktivierungsenergie $E_A / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$). Stoppzeiten dienen dazu, die Schrittweite manuell zu einem bestimmten Zeitpunkt auf nahe null zu reduzieren. Dies wird z. B. bei Sauerstoffsprüngen angewendet, da dort die Gefahr besteht, dass die Schrittweiten-Adaption zu spät auf den Sprung reagiert.

Reaktor

In der Registerkarte „Reaktor“ wird der Reaktor als Batch-Reaktor eingetragen. Die Reaktortemperatur wird als Profil eingetragen, die Dichte auf 0,746 kg m⁻³ und die Wärmekapazität auf 0,564 kJ kg⁻¹ K⁻¹ gesetzt. Die Dichten und Wärmekapazitäten beziehen sich auf eine mittlere Reaktionsgas Mischung. Weiter werden das Reaktorvolumen und die Reaktorlänge festgelegt.

Profile

Die Reaktionskomponenten liegen in Form von Ortsprofilen vor und stehen in der Registrierkarte „Profile“. Hier werden auch die Angaben zur Standardbildungsenthalpie gesetzt, aus denen die Reaktionsenthalpien berechnet werden. Die Reaktortemperatur wird hier ebenfalls als Profil angelegt. In der folgenden Tabelle 8.7-1 werden die verwendeten Profile und deren Standardbildungsenthalpien aufgelistet.

Weiter kann hier die automatische Stützstellenanpassung kontrolliert werden. Man kann manuell zusätzliche Ortsgitterpunkte festlegen. Es ist aber auch möglich die automatische Anpassung komplett zu deaktivieren und per Hand ein Ortsgitter und die Ordnung der Approximation eintragen. Dies hat den Vorteil, dass die Anzahl der Variablen konstant bleibt und somit die Gefahr eines überlaufenden Arbeitsspeichers deutlich reduziert ist. Die Nachteile dieser Methode liegen aber in einer geringeren Genauigkeit und bei einfachen Aufgaben in einer höheren Rechenzeit bei einer hohen Gitterdichte.

Tabelle 8.7-1: Verwendete Profile mit entsprechenden Standardbildungsenthalpien [Nis2005].

Profil	Beschreibung	$H_f / \text{kJ mol}^{-1}$
H ₂	Wasserstoff	0
O ₂	Sauerstoff	0
H ₂ O	Wasser	-241,8
Cu	Kupfer	0
Cu ₂ O	Kupfer(I)oxid	-168,2
CuO	Kupfer(II)oxid	-154,4
OAds	An der Oberfläche adsorbierter Sauerstoff	0
OAdsleer	Leerstelle für adsorbierten Sauerstoff	0
OBulk	Sauerstoff im Bulk	0
OLeer	Leerstelle für Sauerstoff im Bulk	0
T	Reaktortemperatur	

Koeffizienten

Unter „Koeffizienten“ werden alle Konstanten wie z. B. Geschwindigkeitskonstanten, Strömungsgeschwindigkeiten, Diffusionskoeffizienten und auch Zahlen definiert.

Reaktionsschritte

In dieser Registerkarte werden alle Reaktionsschritte festgelegt. Weiter kommen auch die Einträge für Konvektion und Diffusion sowie die Randbedingungen hinzu, die für die Berechnung von Konvektion und Diffusion nötig sind. Zusätzlich können hier Schritte definiert werden, in denen über Interpreterfiles selbst geschriebene Funktionen implementiert werden können. Dies ist z. B. bei der Berechnung des Temperaturprofils (Austauschterm) und der temperaturabhängigen Disproportionierung der Fall. In folgender Tabelle 8.7-2 werden die notwendigen Eintragungen für die einzelnen Profilgruppen aufgelistet.

Tabelle 8.7-2: Verwendete Koeffizienten und Randbedingungen für verschiedene Komponenten.

Profil	Konvektion	Diffusion	Randbed. links	Randbed. rechts
Gase	k_Konvektion	k_Diffusion	Dankwert	Neumann, 2. Ord. = 0
Festkörper	0	k_Diffusion_Fest	Neumann, 1. Ord. = 0	Neumann, 1. Ord. = 0
Temperatur	k_Konvektion	k_Diffusion	Dirichlet, $T_0 = \text{Reaktortemp.}$	Neumann, 2. Ord. = 0

Wärmeaustauschterm

Der Wärmeaustauschterm wird über einen „PDE:Reaktion“-Schritt eingebaut. Dort wird auf ein Interpreterfile verwiesen, in dem die Temperaturänderung durch den Wärmeaustausch berechnet wird. Der Quellcode lautet wie folgt:

```
T = arg1
D_innen = 0.002 //Rohrdurchmesser innen in m
VR = getvol("R1")
Aw = VR*2/D_innen

Alpha = getkp("alpha") // Wärmedurchgangskoeff in kJ/m2K

Tw = getkp("Tw")
result1 = alpha*Aw/(VR)*(Tw-T)
```

Die Dichte und die Wärmekapazität werden vereinfachend als konstant angesehen. Man kann beide Werte auch über die Zusammensetzung der Gasphase berechnen, aber dies erhöht die benötigte Rechenzeit erheblich, weshalb darauf verzichtet wurde.

Disproportionierung

Der Quellcode lautet wie folgt:

```
Cu2Ox = arg1
Cux = arg2
CuOx = arg3
Tx = arg4
x = arg5
dT = 2.8
TPhase = 370
if (Tx <= TPhase - 30) {Tfaktor = 1}
if (Tx > (TPhase - 30)) {
if (Tx <= TPhase + 30) {
Tfaktor = 1/(1+exp((Tx-TPhase)/dT))
}
}
if (Tx > TPhase + 30) {Tfaktor = 0}
k0phase = getkp("k_disprop")
k_forward = k0phase * Tfaktor
k_backward = k0phase * (1-Tfaktor)
r_forward = k_forward*Cux*CuOx
r_backward = k_backward*Cux*CuOx
result1 = r_forward
result2 = r_backward
```

Sauerstoffsprung

Ein Beispiel der typischen Programmierung sei hier gegeben:

```
//Zeitkoordinate t
t = arg1
//definiert den Zeitpunkt der Sprungs
pos1 = 5400
//definiert die Breite des weichen Bereichs um den Sprungpunkt
delta = 20
power = 1
// O2-Konzentrationen in % der einzelnen Stufen
c0 = 2
c1 = 1

// Sauerstoffkonzentration von 1% wird übernommen
O2_1von100 = getkp("k_O2_1von100")
result1 = O2_1von100*c0
//
// Sprung von c0 auf c1
if (t>=pos1-delta) {
if (t<pos1+delta){
a1 = O2_1von100*c0
a2 = O2_1von100*c1
result1 = a2+(a1-a2)/(1+exp((t-pos1)/power))}}
//
// konstanter Wert nach Sprung
if (t>=pos1+delta) {
if (t<pos2-delta){
a1 = O2_1von100*c1
result1 = a1 }}
```

Die Sprungfunktion wurde jeweils nur in einem bestimmten Bereich vor und nach dem Sprung, definiert durch „delta“, angewendet. Im restlichen Bereich wird ein konstanter Wert verwendet. Der Grund dafür ist, dass bei großen positiven Exponenten das Ergebnis der e-Funktion den Zahlenbereich der Variablen in Presto überschreiten würde. Realisiert wurde dies durch die Anwendung der „if“-Funktion.

Die Gas-Konzentrationen werden als vielfaches der Konstante „k_O2_1von100“, welche über die „getkp“-Funktion eingelesen wird, definiert. Eine Änderung der Sprünge ist so über das Koeffizienten-Menü leicht möglich, ohne dass die Programmierung der eigentlichen Sprungfunktion variiert werden müsste.

9 Literaturverzeichnis

- [Alb1986] K. Albert, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.* **1986**, 41 (3), 351-358.
- [Atk2001] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Heidelberg, **2001**.
- [Bea1999] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie*, Band 1, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1999**.
- [Bec2003] Ralf Becker, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, **2003**.
- [Bic1996] E. Bich, A.K. Neumann, E. Vogel, *Fluid Phase Equilibria*, **1996**, 125, 67-78.
- [Blu2004] H. Blum, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 14340-14347.
- [Bött2000] Ingolf Böttger, *Dissertation*, Freien Universität Berlin, **2000**.
- [Cir2003] F. Cirak, J.E. Cisternas, A.M. Cuitino, G. Ertl, P. Holmes, I.G. Kevrekidis, M. Ortiz, H. Hinrich Rotermund, M. Schunack, J. Wolff, *Science*, **2003**, Vol. 300.
- [Cud2003] Y. Cudennec, A. Lecerf, *Solid State Sciences*, **2003**, 5, 1471-1474.
- [Con1927] F. H. Constable, *Proc. Roy. Soc., A*, 117, **1927-28**, 376.
- [Cou1990] D.J. Coulman, J. Wintterlin, R.J. Behm, G. Ertl, *Physical Review Letters*, **1990**, Vol. 64, No. 15, 1761-1764.
- [Dan1976] W. Dankelman, J. M. H. Daemen, *Analytical Chemistry*, **1976**, 48 (2), 401-404.
- [Dro2002] A. Drochner, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2002**.
- [Eic1990] A. Kirfel, K. Eichhorn, FR Kristallogr., Univ. Saarlandes, Saarbruecken, Germany. *Acta Crystallographica, Section A: Foundations of Crystallography*, **1990**, A46(4), 271-84.
- [Ert1967] G. Ertl, *Surface Science*, **1967**, 7, 309-331.
- [Ert1994] G. Ertl, *Topics in Catalysis*, **1994**, Vol. 1, 305-314.
- [Eva1937] U. R. Evans und H. A. Miley, *Nature* 139, **1937**, 283.
- [Ger2001] A. Knop-Gericke, M. Hävecker, T. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Topics in Catalysis*, **2001**, 15, 27-34.

-
- [Gie1963] A. Giefer, V. Jaacks, W. Kern, Teil der Dissertation von Giefer, Univ. Mainz, **1962**, D77.
- [Gme1958] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Kupfer, Teil B, 8. Auflage, Weinheim, **1958**, 60.
- [Gme1963] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Kupfer, Teil D, 8. Auflage, Weinheim, **1963**, 47.
- [Gre1984] M. Greger, B. Ihme, M. Kotter, L. Riekert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 427-433.
- [Häv2000] M. Hävecker, *Dissertation*, Technischen Universität Berlin, **2000**.
- [Hir1954] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, **1954**.
- [Hol1995] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter der Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [Ism1983] Ismagilov, Naumenko, Dobrynldn, Popovskii, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1983**, Vol. 23, Nos 1-2, 79-84.
- [Jak1998] M. Jakubith, *Grundoperationen und chemische Reaktionstechnik*, Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, **1998**.
- [Kim2003] J. Y. Kim, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, P. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10684-10692.
- [Kim2004] J. Y. Kim, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, P. L. Lee, J. A. Rodriguez, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2004**, 16, 3479–3484.
- [Kno2001] Knop-Gericke, Hävecker, Schedel-Niedrig, Schlögl, *Topics in catalysis*, **2001**, Vol. 15, No. 1.
- [Kri1992] K. Krischer, M. Eiswirth, G. Ertl, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 12, 9161-9172.
- [Kud2004] A. Kudelski, B. Pettinger, *Surface Science*, **2004**, 566-568, 1007-1011.
- [Mad1980] Bowker, M.; Madix, R. J. *Dep. Chem. Eng., Stanford Univ., Stanford, CA, USA. Surface Science*, **1980**, 95(1), 190-206.
- [Mas1998] V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, A. Altomare, A. G. G. Moliterni, Dipartimento Chimica Fisica, Pavia, Italy. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, **1998**, 213(5), 259-265.
-

-
- [McL1973] McLellan, R. B. Dep. Mech. Aerosp. Eng. Mater. Sci., Rice Univ., Houston, TX, USA. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1973**, 34(6), 1137-41.
- [Mou1993] J. A. Moulijn, P. W. N. M. van Leeuwen, R. A. van Santen, *Catalysis* Elsevier Science Publishers, **1993**, 401-417.
- [Nis2005] Online-Datenbank www.nist.gov, National Institute of Standards and Technology, USA, **2005**.
- [Pik2006] J. Pike, S.-W. Chan, F. Zhang, X. Wang, J. Hanson, *Applied Catalysis A: General* 303, **2006**, 273–277.
- [Pou2001] S.G. Pouloupoulos, H.P. Grigoropoulou C.J. Philippopoulos, *Catalysis Letters*, **2002**, Vol. 78, No. 1-4, 291-296.
- [Rie2004] C. Janik, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Walter der Gruyter, **2004**.
- [Rod2002] J.A. Rodriguez, J.Y. Kim, J.C. Hanson, M. Pérez, A.I. Frenkel, *Catalysis Letters*, **2003**, Vol. 85, Nos. 3-4, 247-254.
- [Sch2004] G. Schulz, *Dissertation*, Technischen Universität Berlin, **2004**.
- [Sch2005] B. Scholtes, Institut f. Werkstofftechnik, Metallische Werkstoffe, Vorlesungsscript Werkstofftechnik 2, **2005/2006**.
- [SDBS2006] SDBS Datenbank, Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds, <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>, **2006**.
- [Soo2006] A. Soon, M. Todorova, B. Delley, C. Stampfl, *Physical Review B*, 73, **2006**, 165424.
- [Str1935] M. Straumanis, A. Cirulis, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1935**, Volume 224, 107-112.
- [TCh2006] Bearns, Hofmann, Renken, Onken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Heidelberg, **2006**.
- [Tyl1952] Tylecote, R. F. Univ. Durham, UK. *Journal of the Institute of Metals*, **1953**, 81, 681-700.
- [Vog2004] H. Vogel, *Lehrbuch Chemische Technologie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [Wac1978] I.E. Wachs, R.J. Madix, *Applications of Surface Science*, **1978**, 1, 303-328.
- [Wag1970] C. Wagner, *Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie*, **1970**, 74, 401-409.
-

-
- [Wan2004] X. Wang, J. Hanson, A. Frenkel, J.-Y. Kim, J. Rodriguez, *J. Phys. Chem.*, **2004**, *108*, 13667-13673.
- [Wer1997] H. Werner, D. Herein, G. Schulz, U. Wild, R. Schlögel, *Catalysis Letters*, **1997**, *49*, 109-119.
- [Wid1927] H. Widmann, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, **1927**, *Vol. 45*, No. 3-4, 200-224.
- [Woo1969] B. Wood, H. Wise, R. Yolles, *Journal of Catalysis*, **1969**, *15*, 355-362.
- [Yun1984] Yung-Fang Yu Yao, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1984**, *23*, 60-67.
- [Zho2005] L. Zhou, S. Günter, D. Moszynski, R. Imbihl, *Journal of catalysis*, **2005**, *235*, 359-367.

Jochen Berg
Dr. Heinrich-Winter-Str. 23
64646 Heppenheim

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Heppenheim, 25.10.2009

Jochen Berg

Jochen Berg
Dr. Heinrich-Winter-Str. 23
64646 Heppenheim

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Heppenheim, 25.10.2009

Jochen Berg

Lebenslauf

Dipl.-Ing. Jochen Berg
Dr. Heinrich-Winter-Str. 23
64646 Heppenheim

Persönliche Daten

Geb. am 31.07.1978 in Heppenheim, Staatsangehörigkeit deutsch

Schul Ausbildung

1985 – 1989	Grundschule, Eichendorff-Schule in Kirschhausen
1989 – 1998	Gymnasium, Starkenburg-Gymnasium in Heppenheim Abschluss: Abitur (Note: 2,0)

Zivildienst

08/1998 – 09/1999 Im Zentrum für Soziale Psychiatrie Bergstraße gGmbH

Studium

10/1999 – 03/2005	Studium der Chemie, TU Darmstadt, Hauptfach Technische Chemie Vordiplom: (Note: gut) Abschluss: Diplom-Ingenieur (Note: gut)
08/2004 – 03/2005	Diplomarbeit mit dem Thema: „Chemie einfacher Aminosäuren in nah- und überkritischem Wasser: Thermischer und oxidativer Abbau von Alanin und Glycin“. (Note: sehr gut)
seit 04/2005	Promotion: Fachrichtung Technische Chemie Arbeitskreis Prof. Dr.-Ing. H. Vogel, Ernst-Berl-Institut, TU-Darmstadt Promotion im Bereich Katalysatorforschung Thema: „Kupfer als Katalysator für Partialoxidationen. Untersuchungen mit instationären Methoden“

Beruflicher Werdegang

04/2005-10/2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Arbeitskreis Prof. Dr.-Ing. H. Vogel, Ernst-Berl-Institut, TU Darmstadt

Seit 12/2008 Projektleiter, hte Aktiengesellschaft, Heidelberg

Veröffentlichungen

Tagungsbeiträge

Posterpräsentationen

Instationäre Oxidationen am Kupferkatalysator, Jochen Berg, Cosmin Contiu, Alfons Drochner, Herbert Vogel, Dechema Jahrestagung 2008.

Aktivitätsanalyse der kupferkatalysierten Wasserstoff-Oxidation mittels CP-Reaktionsmethoden
Jochen Berg, Cosmin Contiu, Alfons Drochner, Herbert Vogel, 41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker.

Dynamisches Verhalten der kupferkatalysierten Partialoxidation von Wasserstoff und Ethanol
Cosmin Contiu, Jochen Berg, Alfons Drochner, Herbert Vogel, Dechema Jahrestagung 2009.

Multiple stationäre Zustände in der Kupferkatalyse, Cosmin Contiu, Jochen Berg, Alfons Drochner, Herbert Vogel, 42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker.

Activity and selectivity investigations of Cu-catalysis by CP-Reaction methods, Cosmin Contiu, Jochen Berg, Alfons Drochner, Herbert Vogel, 6th World Congress on Oxidation Catalysis